

Nanokristalline Graphen- Feldeffekttransistoren für Gassensor-Anwendungen

Nanocrystalline graphene field-effect transistors for gas sensor applications

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

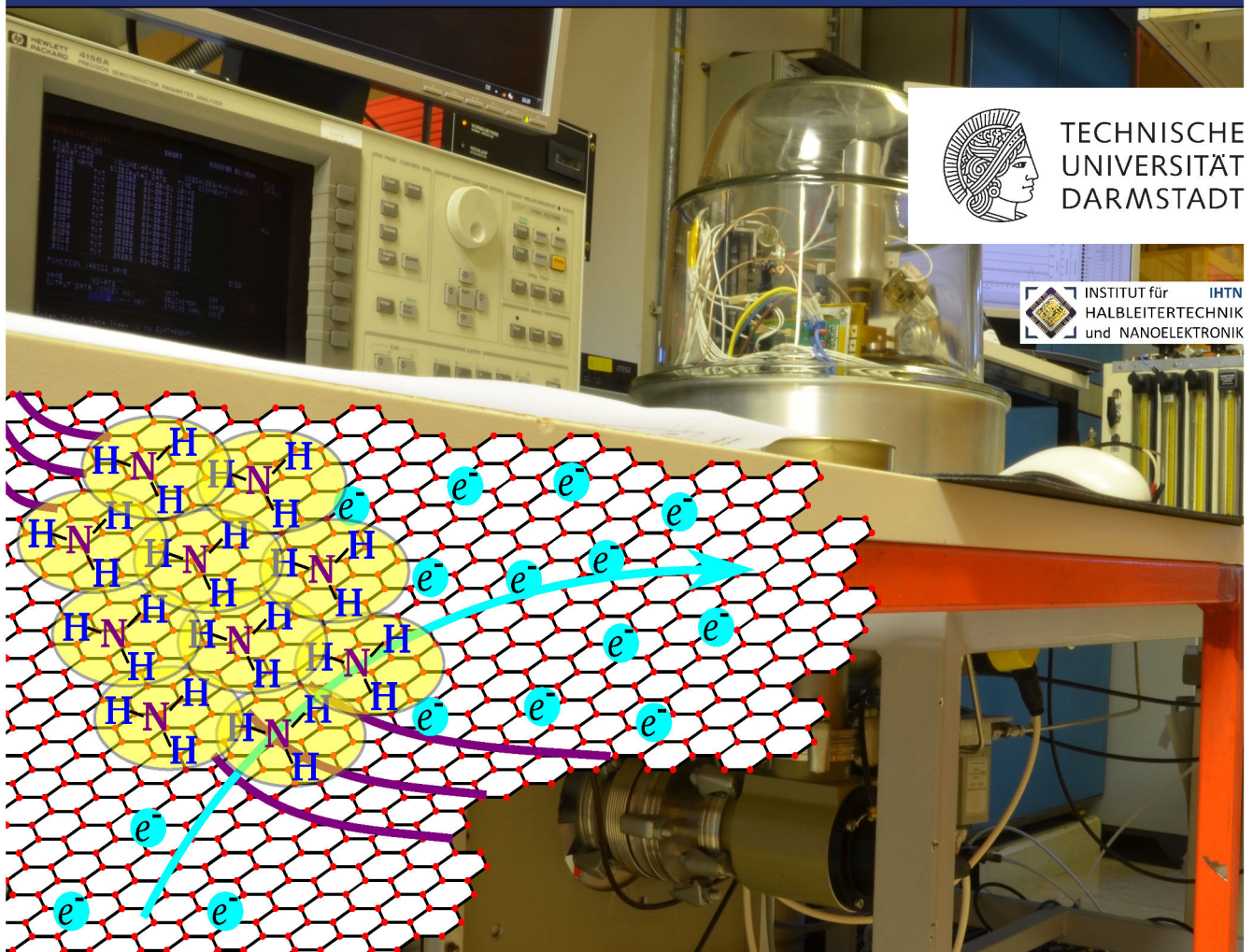
genehmigte Dissertation von Dennis Noll aus Bad Nauheim

Tag der Einreichung: 30.04.2019, Tag der Prüfung: 18.09.2019

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Udo Schwalke

2. Gutachten: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



INSTITUT für IHTN
HALBLEITERTECHNIK
und NANOELEKTRONIK

Nanokristalline Graphen-Feldeffekttransistoren für Gassensor-Anwendungen
Nanocrystalline graphene field-effect transistors for gas sensor applications

Genehmigte Dissertation von Dennis Noll aus Bad Nauheim

1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Udo Schwalke
2. Gutachten: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme

Tag der Einreichung: 30.04.2019

Tag der Prüfung: 18.09.2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-90990

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/9099>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Nanokristalline Graphen-Feldeffekttransistoren für Gassensor-Anwendungen

**vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

**genehmigte Dissertation
von M.Sc. Dennis Noll**

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Udo Schwalke

Zweitgutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Max Christian Lemme

Darmstadt 2019

Noll, Dennis: Nanokristalline Graphen-Feldeffekttransistoren für Gassensor-Anwendungen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-90990

Tag der mündlichen Prüfung: 18.09.2019

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>



Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

30. April 2019 (Dennis Noll)

Datum und Unterschrift

Kurzfassung

Insbesondere seit Inkrafttreten der ersten Immissionsschutzregelungen zum Schutze der Gesundheit in den 1970er Jahren hat die Bedeutung der Überwachung von gesundheitsschädlichen, toxischen Gasen in der Luft zugenommen [1]. Des Weiteren gibt es zunehmende Bestrebungen, durch die Detektion von bestimmten Gasmolekülen im menschlichen Atem Tumorerkrankungen frühzeitig zu erkennen [2]. Damit einhergehend steht ein immer höherer Bedarf an Gassensoren, welche die geringen Konzentrationen im *parts-per-million*- bis *parts-per-trillion*-Bereich der Schadstoffe selektiv detektieren und überwachen können [3]. Für diese Aufgabe werden derzeit zumeist *Taguchi* Metalloxid-Halbleitersensoren verwendet [4], welche eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit unter Einfluss von bestimmten Gasen zeigen. Diese benötigen jedoch hohe Betriebstemperaturen ($T > 300^\circ\text{C} \approx 573\text{K}$), um annehmbare Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen und besitzen nur eine beschränkte Selektivität [5, Kap. 18].

Um geringere Konzentrationen an Schadstoffen bei gleichbleibender oder verbesserter Reaktionsgeschwindigkeit und Selektivität aufzulösen, werden neuartige Sensormaterialien benötigt. Einen entscheidenden Faktor, um geringe Detektionsschwellen zu erreichen, stellt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis dar. Aus diesem Grunde stellt das im Jahre 2004 entdeckte Material Graphen [6], eine in hexagonaler Kristallstruktur zweidimensional ausgeprägte Kohlenstoffschicht, einen hervorragenden Kandidaten für zukünftige Gassensoren dar. Schedin et al. konnten so bereits im Jahre 2007 an einer mechanisch exfolierten Graphenflocke die Detektion von einzelnen Schadstoffmolekülen nachweisen [7]. Nichtsdestotrotz stellt die mechanische Exfoliation von Graphen keinen für die Massenanwendung tauglichen Herstellungsansatz dar.

Ziel dieser Arbeit ist die Silicium (Si)-CMOS-kompatible Herstellung von Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) und deren Optimierung für Gassensor-Anwendungen. Hierfür wurde der von P.J. Wessely entwickelte Prozess der Herstellung von GFETs durch die *in situ* katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung (CCVD) optimiert, wodurch selbstjustierte nanokristalline Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit größeren nominellen Kanallängen hergestellt werden können. Das nanokristalline Graphen (nG) wurde durch eine ausführliche Materialcharakterisierung, bestehend aus topologischer Rasterkraftmikroskopie (AFM), Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie (CS-AFM), Raman-Spektroskopie, sowie einer vergleichenden Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)-Studie analysiert.

Die nGFETs zeigen ein ambipolares elektrisches Verhalten und ein von der umgebenden Atmosphäre abhängiges Stromverhältnis $I_{p,on}/I_{Dirac}$. Bei reduzierten Druckbedingungen wurde in

einem selbstkonstruierten Vakuum-Wafertestsystem durch Messungen im passiven Betrieb der nGFETs die Veränderung des Stromflusses zwischen *Drain* und *Source* unter Exposition zu verschiedenen Gasen charakterisiert. Dabei konnten hohe Sensitivitäten der nGFETs für Ammoniak (NH_3), Stickstoffdioxid (NO_2) und Kohlenmonoxid (CO) festgestellt werden.

Im aktiven Betrieb der nGFETs wurden durch Messungen der Eingangskennlinien die für die Gassensitivität verantwortlichen physikalischen Mechanismen identifiziert. Aus den elektrischen Eigenschaften der nGFETs und den physikalischen Mechanismen der Gassensitivität wurden außerdem mehrere Selektivitätskriterien erarbeitet, woraus sich die Möglichkeit der Differenzierung verschiedener Gasarten ergibt.

Die Arbeit gliedert sich dabei wie folgt: In Kapitel 1 werden zunächst die theoretischen Grundlagen von Graphen, Halbleiterbauelementen und den verwendeten technologischen Verfahren betrachtet. Im 2. Kapitel werden die angewandten Versuchsreihen, welche zur Optimierung des *in situ* CCVD Graphen führen, beschrieben, gefolgt von einer ausführlichen Behandlung der Materialcharakterisierung des nanokristallinen Graphen in Kapitel 3. Die Massenherstellung von nGFETs via *in situ* CCVD wird in Kapitel 4 demonstriert. Daraufhin folgen in Kapitel 5 eine elektrische Charakterisierung der nGFETs unter Vakuumbedingungen und erste Untersuchungen zur Zuverlässigkeit und Stabilität für Gassensor-Anwendungen. Nachfolgend wird in Kapitel 6 das Gasdetektionsvermögen der nGFETs unter Vakuumbedingungen betrachtet und eine Möglichkeit der selektiven Detektion von einzelnen Gasarten vorgestellt. Schlussendlich wird in Kapitel 7 eine Zusammenfassung mit Ausblick für zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten gegeben.

Abstract

As the first immission protection laws for the protection of human health came into effect in the 1970s, the surveillance of harmful, toxic gases in the atmospheric environment has become more important increased [1]. Furthermore, there are increasing efforts to detect certain gas molecules in human breath for the early diagnosis of tumors [2]. Associated with that, an increasing demand of gas sensors able to selectively detect and monitor low concentrations of toxic gases in the parts-per-million to parts-per-trillion range has been noticed [3]. The most common choice for this application are *Taguchi*-type semiconductor sensors [4]. These sensors based on metal oxides show a change in electric conductance upon gaseous influence. However, these sensors require operation temperatures higher than $T > 300^\circ\text{C} \approx 573\text{ K}$ and exhibit limited reaction speed and selectivity [5, Chap. 18].

In order to resolve even lower concentrations of toxic gases, new gas sensors are required. An important measure to achieve low detection limits is the surface-to-volume ratio of the sensing material. Graphene, a material discovered only in 2004, is a single layer of a two-dimensional carbon sheet bonded in a hexagonal crystal structure [6]. For that reason graphene, turns out to be an excellent candidate for future gas sensors. Already in 2007 Schedin et al. were able to demonstrate the detection of single toxic gas molecules by using a single exfoliated graphene flake [7]. However, exfoliation of graphene is no suitable approach for the mass fabrication of graphene devices.

Goal of this work is the silicon CMOS compatible fabrication of graphene field-effect-transistors (GFETs) and their optimization in respect of gas sensing applications. For this purpose, the process of the *in situ* catalytic chemical vapor deposition (CCVD) fabrication of GFETs developed by P.J. Wessely has been optimized to achieve self adjusted nanocrystalline graphene field-effect-transistors (nGFETs) that can exhibit longer nominal channel lengths. An extensive materials characterization consisting of topologic atomic force microscopy (AFM), conductive atomic-force-microscopy (CS-AFM), Raman spectroscopy and a comparative near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) study has been done for nanocrystalline graphene (nG).

The nGFETs show an ambipolar electrical behavior with a current ratio $I_{p,on}/I_{Dirac}$ dependent on the surrounding atmospherical conditions. A self-constructed vacuum wafer probing station has been built to analyze the gas influence on the electrical characteristics of the nGFETs under reduced pressure conditions. In passive operation of the nGFETs the change in current flow between *source* and *drain* under exposure to different gases has been measured. By this method, high sensitivities of the nGFETs can be found for ammonia (NH_3), nitrogen dioxide (NO_2) and

carbon monoxide (CO). In active operation of the nGFETs, the physical mechanisms responsible for the gas sensitivity are identified by means of input characteristics. Furthermore, in order to differentiate gases multiple selectivity criteria have been developed from the electrical parameters of the nGFETs and the physical mechanisms of the gas sensitivity.

The outline of this work is as follows: Chapter 1 gives an overview of the theoretical basics to graphene, semiconductor devices and the used fabrication technology. In chapter 2, the applied series of experiments to optimize the *in situ* CCVD growth of graphene are described. Subsequently, chapter 3 presents an extensive material characterization of nanocrystalline graphene. Afterwards, the mass fabrication capabilities of the *in situ* CCVD growth method are demonstrated. In the following chapter 5, a first electrical characterization of the nGFETs under vacuum conditions and first aspect of their reliability and stability are presented. Thereafter, the gas detection capabilities of the nGFETs under vacuum conditions are analyzed and several selectivity criteria are developed in chapter 6. Finally, a summary and prospect is given in chapter 7.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Grundlagen | 1 |
| 1.1. Graphen | 1 |
| 1.1.1. Hybridisierung von Kohlenstoff | 2 |
| 1.1.2. Elektronische Bandstruktur von Graphen | 4 |
| 1.2. Halbleiterbauelemente | 10 |
| 1.2.1. Metall-Halbleiter Kontakt | 10 |
| 1.2.2. Silicium Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor | 12 |
| 1.2.3. Halbleiter-Gassensor | 15 |
| 1.3. Technologien der Herstellung integrierter Bauelemente | 17 |
| 1.3.1. Thermische Oxidation von Silicium | 18 |
| 1.3.2. Physikalische Gasphasenabscheidung (Elektronenstrahlverdampfung) . . . | 18 |
| 1.3.3. UV-Photolithographie | 20 |
| 1.3.4. Katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung | 22 |
| 1.4. Analytik | 23 |
| 1.4.1. Elektrische Charakterisierung | 23 |
| 1.4.2. Rasterkraftmikroskopie | 25 |
| 1.4.3. Raman-Spektroskopie | 27 |
| 1.4.4. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie | 30 |
| 2. Optimierung des Wachstums von <i>in situ</i> CCVD Graphen | 33 |
| 2.1. Lithographie-Maskenlayout T67 | 33 |
| 2.2. Basisprozess zur Herstellung von Graphen-Feldeffekttransistoren | 35 |
| 2.3. Versuchsreihen zur Optimierung des Längenwachstums von <i>in situ</i> CCVD Graphen | 38 |
| 2.3.1. Verwendung eines alternativen Siliciumnitrid-Dielektrikums | 38 |
| 2.3.2. Graphen Nanopartikel | 38 |
| 2.3.3. Selbstjustierende Monolagen | 44 |
| 2.3.4. Polymethylmethacrylat (PMMA) | 45 |
| 3. Elektrische und strukturelle Analyse des nanokristallinen Graphen | 51 |
| 3.1. Vorläufige elektrische Analyse unter Atmosphärenbedingungen | 51 |
| 3.1.1. nGFET-Eingangskennlinie unter Atmosphärenbedingungen | 51 |
| 3.1.2. nGFET-Ausgangskennlinie unter Atmosphärenbedingungen | 53 |

| | |
|---|------------|
| 3.2. Rasterkraftmikroskopie | 54 |
| 3.2.1. Mechanische Analyse | 55 |
| 3.2.2. Bestimmung der Schichtdicke | 56 |
| 3.2.3. Elektrische und topologische Untersuchung der Oberfläche | 57 |
| 3.3. Raman-Spektroskopie | 59 |
| 3.4. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie | 62 |
| 4. Ausbeute und Massenfertigung von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren | 65 |
| 4.1. Ausbeute von nGFETs | 65 |
| 4.2. Stromverhältnis der nGFETs | 66 |
| 4.3. Dotierung der nGFETs | 67 |
| 5. Elektrische Eigenschaften von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren in Vakuum | 69 |
| 5.1. Konstruktion eines Vakuum-Wafertestsystems | 69 |
| 5.1.1. Bestimmung der ins Vakuum eingebrachten Gaskonzentration | 72 |
| 5.2. nGFET-Eingangskennlinie in Vakuum | 74 |
| 5.3. Vergleich der nGFET-Eingangskennlinie in Luft und Vakuum | 74 |
| 5.3.1. Hysterese von nGFETs | 76 |
| 5.4. Untersuchungen zur Zuverlässigkeit und Stabilität von nGFETs in Vakuum | 77 |
| 5.4.1. Stabilität der Hysterese von nGFETs | 77 |
| 5.4.2. Stabilität von nGFETs für Sensoranwendungen | 79 |
| 6. Gasdetektionsvermögen von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren in Vakuum | 81 |
| 6.1. Passive Gasdetektion mit nGFETs | 81 |
| 6.1.1. Atmosphärische Gase: Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf | 82 |
| 6.1.2. Ammoniak | 85 |
| 6.1.3. Stickstoffdioxid | 88 |
| 6.1.4. Kohlenmonoxid | 90 |
| 6.2. Aktive Gasdetektion mit nGFETs | 91 |
| 6.2.1. Ammoniak | 91 |
| 6.2.2. Stickstoffdioxid | 96 |
| 6.2.3. Kohlenmonoxid | 99 |
| 6.3. Selektivität von nGFETs | 100 |
| 7. Zusammenfassung & Ausblick | 105 |

| | |
|---|----------------|
| Anhang | 107 |
| A. Maskenlayout T67 | 109 |
| B. Experimentelle Versuchsreihen | 113 |
| C. Platinenlayout | 115 |
| Verzeichnisse | 119 |
| Abbildungen | 121 |
| Tabellen | 127 |
| Abkürzungen | 129 |
| Symbole | 133 |
| Vakuumschaltzeichen | 137 |
| Literatur | 139 |
| Veröffentlichungen | 153 |
| Betreute studentische Arbeiten | 157 |
| Sonstiges | 159 |
| Danksagung | 161 |

1 Grundlagen

Um ein besseres Verständnis über die hergestellten nanokristallinen Graphen-Gassensoren zu ermöglichen, werden im folgenden Abschnitt die theoretischen Grundlagen des Materials Graphen und seiner elektronischen Eigenschaften erläutert. Im Anschluss erfolgt eine Betrachtung der typischen elektrischen Kenngrößen und physikalischen Effekte von Halbleiterbauelementen insbesondere mit Bezug zur Anwendung in der Sensorik. Zum Abschluss des Kapitels werden noch die verwendeten technologischen Verfahren zur Herstellung und die analytischen Methoden zur Materialcharakterisierung des nanokristallinen Graphen behandelt.

1.1 Graphen

Graphen ist eine Ausprägungsform, ein sogenanntes Allotrop, des Elementes Kohlenstoff aus der vierten Hauptgruppe. Als solches besitzt Kohlenstoff die Möglichkeit, Bindungen mit sich selbst einzugehen, woraus sich die verschiedenen Alltrope des Kohlenstoffes ergeben [8]. Graphen ist eine monoatomare Lage reinen Kohlenstoffes (siehe Abbildung 1.1a), welcher chemisch in einer hexagonalen Bienenwabenstruktur gebunden ist. Eine Graphenlage besitzt eine Dicke von ungefähr $3 \text{ \AA} = 0,3 \text{ nm}$ [9] was in etwa einem 100.000stel eines menschlichen Haares entspricht. Demnach besitzt Graphen eine wesentlich geringere Höhe im Vergleich zu seiner lateralen Ausdehnung, welche mehrere Millimeter betragen kann [10]. Aus diesem Grund wird Graphen auch als zweidimensionales Material bezeichnet [6]. Eine erste theoretische Betrachtung der Eigenschaften von Graphen fand bereits im Jahre 1947 statt [11]. Der experimentelle Nachweis gelang jedoch erst im Jahre 2004, wofür Konstantin Novoselov und Andre Geim bereits im Jahre 2010 der Nobelpreis der Physik verliehen wurde [6, 12]. Vor diesem Nachweis galt die Existenz von Graphen wegen des Mermin-Wagner-Theorems als thermodynamisch unmöglich. Dieses untersagt nämlich die Existenz einer kristallinen Ordnung in weniger als drei Dimensionen, sofern die Temperatur nicht dem absoluten Nullpunkt von 0 K entspricht [13, 14]. Durch Messungen an freistehendem Graphen konnte jedoch gezeigt werden, dass sich Graphen durch Wölbungen innerhalb seiner Schicht stabilisiert [15].

Graphen bildet wiederum die Grundlage für weitere Allotrope des Kohlenstoffes. Durch das Gedankenexperiment des Aufrollens einer Lage Graphen zu einem dünnen Zylinder kann bspw. eine quasi-eindimensionale Kohlenstoffnanoröhre erzeugt werden (siehe Abbildung 1.1b). Als potenzielle Nachfolger der Silicium (Si)-basierten Nanoelektronik sind Kohlenstoffnanoröhren

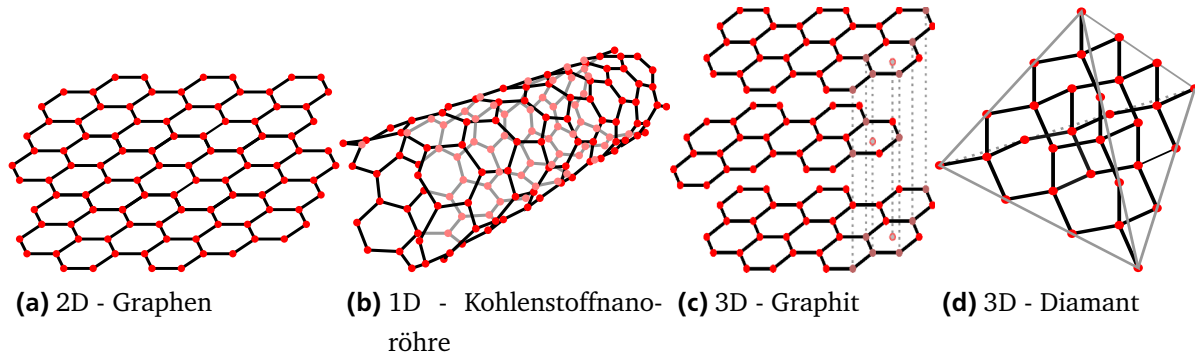


Abb. 1.1.: Kristallstrukturen der verschiedenen Allotrope von reinem Kohlenstoff

Gegenstand aktueller Forschung [16–18]. Einen wesentlich höheren Bekanntheitsgrad hat jedoch Graphit (siehe Abbildung 1.1c), welches vereinfacht gesprochen aus sehr vielen übereinander angeordneten Lagen von Graphen besteht und somit eine dreidimensionale Struktur besitzt. Die einzelnen Lagen des Graphen besitzen dabei nur eine schwache van-der-Waals Bindung miteinander. Mit Hilfe von Klebeband kann durch mechanisches Abziehen (Exfoliation) diese schwache Bindung zwischen den Schichten gebrochen werden. Durch vielfache Wiederholungen konnte so das erste Graphen aus Graphit erzeugt werden [6]. Eine anderes bekanntes Allotrop des Kohlenstoffes, welches jedoch nicht auf Graphen aufbaut, ist der Diamant. Der Diamant besitzt eine tetraedrische Struktur (siehe Abbildung 1.1d), wobei der Kohlenstoff kovalente Bindungen in alle Raumrichtungen aufweist. Diese Bindungen geben dem Diamant u.a. seine große Härte.

1.1.1 Hybridisierung von Kohlenstoff

Um die Bildung der verschiedenen Allotrope von Kohlenstoff zu verstehen ist es notwendig die Atomtheorie wellenmechanisch zu betrachten. Diese kann aus der aus der Quantenphysik stammenden zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung hergeleitet werden (Gl. 1.1), welche den Zusammenhang der Elektronen-Wellenfunktion (Ψ) unter Einfluss eines elektrischen Potentials (U) und seiner Energie (E) an einem Ort x beschreibt [19, 20]. \hbar bezeichnet das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum (h), wobei $\hbar = h/2\pi$.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (1.1)$$

Unter Verwendung des elektrischen Potentials eines Atomkerns ergeben sich aus der Schrödinger-Gleichung verschiedene Elektronen-Wellenfunktionen Ψ für diskrete, quantisierte Energieniveaus E_i . Der Wert $i = 1, 2, 3, \dots$ beschreibt in diesem Falle die Hauptquantenzahl, welche die

verschiedenen Atomshalen (K, L, M, ...) beschreibt. Aus den Elektronen-Wellenfunktionen Ψ ergibt sich wiederum die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Ψ^2 der Elektronen um den Atomkern. Die Bereiche mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\Psi^2 > 0$ beschreiben dabei die Atomorbitale. Im Falle von chemischen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen sind insbesondere die kugelförmigen s- und hantelförmigen p-Atomorbitale ausschlaggebend (vgl. Abb. 1.2a), wobei für die Energieniveaus der Atomorbitale gilt: $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} \dots$. Nach dem Pauli-Prinzip kann jedes Atomorbital durch maximal zwei Elektronen mit antisymmetrischem Elektronenspin besetzt werden [21]. Des Weiteren gelten die Hundschen Regeln, wonach eine Orbitalart zunächst voll besetzt wird, während bei einer teilbesetzten Orbitalart der Elektronenspin maximiert wird [19]. Ein einzelnes Kohlenstoffatom besitzt sechs Elektronen. Abb. 1.2a zeigt den Grundzustand von Kohlenstoff. Um seine Energie zu minimieren besitzt dieser die Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. In diesem Falle werden nach den Hundschen Regeln beide s-Orbitale mit jeweils zwei Elektronen voll besetzt, während sich die verbleibenden zwei Elektronen auf zwei der drei p-Orbitale verteilen [19].

Ein energetisch günstigerer Zustand als der Grundzustand kann durch die Bildung einer chemischen Bindung erreicht werden. Durch den Eintrag von Energie kann eines der Elektronen aus dem 2s-Orbital in das leerstehende 2p-Orbital gehoben werden, was durch den promovierten Zustand in Abb. 1.2b dargestellt wird. Von diesem ausgehend bilden sich in Abhängigkeit der thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Druck, ...) sp^N -Hybridorbitale unter der Beteiligung des 2s-Orbitals und von N 2p-Orbitalen aus. Beteiligen sich alle 2p-Orbitale an der Hybridisierung, so ergeben sich vier sp^3 -Orbitale, welche in einem Winkel von $109,5^\circ$ zueinander stehen (vgl. Abb. 1.2d). Durch Überlappung der sp^3 -Orbitale von verschiedenen Kohlenstoffatomen können diese durch Teilen der Elektronen voll besetzt werden, wodurch eine kovalente chemische Bindung entsteht. Hieraus ergibt sich die typische tetraedische Struktur des Diamanten. Im Falle von Graphen beteiligen sich nur zwei der 2p-Orbitale an der Hybridisierung und bilden drei sp^2 -Orbitale aus. Diese sind trigonal angeordnet und stehen somit in einem 120°

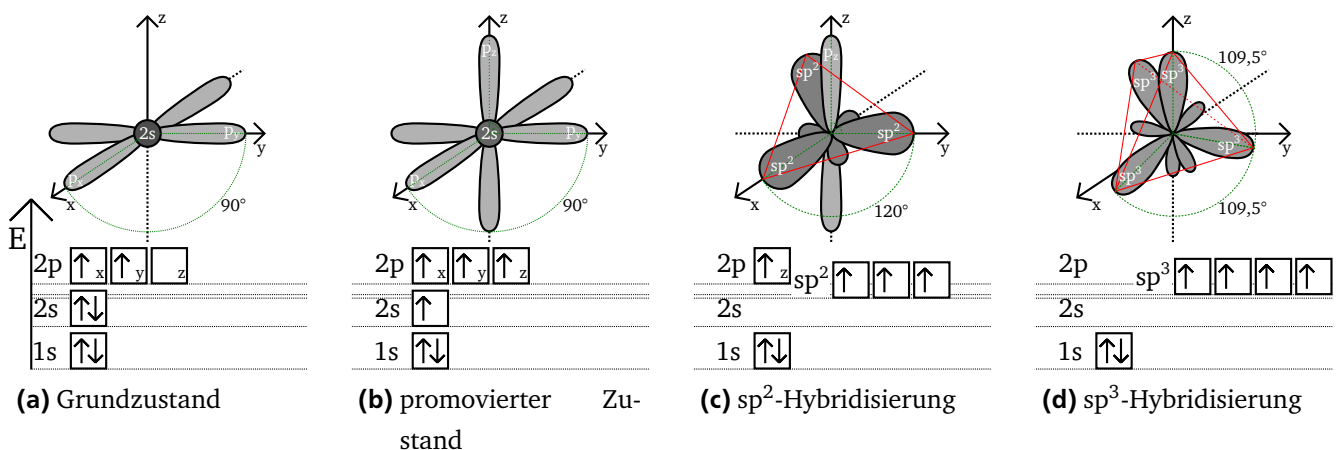


Abb. 1.2.: Atomzustände und Hybridisierungsformen von Kohlenstoff

Winkel zueinander, woraus sich bei einer chemischen Bindung die typische wabenartige Struktur von Graphen ergibt. Das $2p_z$ -Orbital verbleibt bei der sp^2 -Hybridisierung und steht zu diesen Orbitalen im rechten Winkel (siehe auch Abb. 1.2c) [19].

σ - und π -Bindungen

Abbildung 1.3 veranschaulicht am Beispiel von zwei sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatomen die wichtigsten in Kohlenstoff auftretenden Bindungsarten. Im Falle einer Endüberlappung zweier an der Bindung beteiligten Atomorbitale ergibt sich eine kovalente σ -Bindung. Bei dieser liegen die Elektronen lokalisiert in den an der Bindung beteiligten Orbitalen vor. Hieraus ergibt sich eine hohe Bindungsenergie, weswegen die σ -Bindung eine sehr stabile Bindung ist. Aus dieser Eigenschaft resultiert u.a. die hohe mechanische Stabilität von Graphen innerhalb der Kohlenstoffebene oder auch die Härte des Diamanten (Endüberlappung der sp^3 -Orbitale) [22, 23].

Im Falle von Graphen bildet sich zusätzlich durch eine seitliche Überlappung der p_z -Orbitale eine konjugierte π -Bindung aus. Die π -Bindung ist ebenfalls eine kovalente Bindung, bei welcher jedoch die p_z -Elektronen delokalisiert vorliegen. Diese beweglichen, delokalisierten Elektronen bestimmen u.a. die elektronischen Eigenschaften von Graphen [19].

1.1.2 Elektronische Bandstruktur von Graphen

Detailliertere Angaben zu den elektronischen Eigenschaften von Graphen können aus der materialspezifischen Bandstruktur erhalten werden, welche die möglichen energetischen Zustände der Elektronen beschreibt. Diese wurde für Graphen erstmals im Jahre 1947 von P.R. Wallace

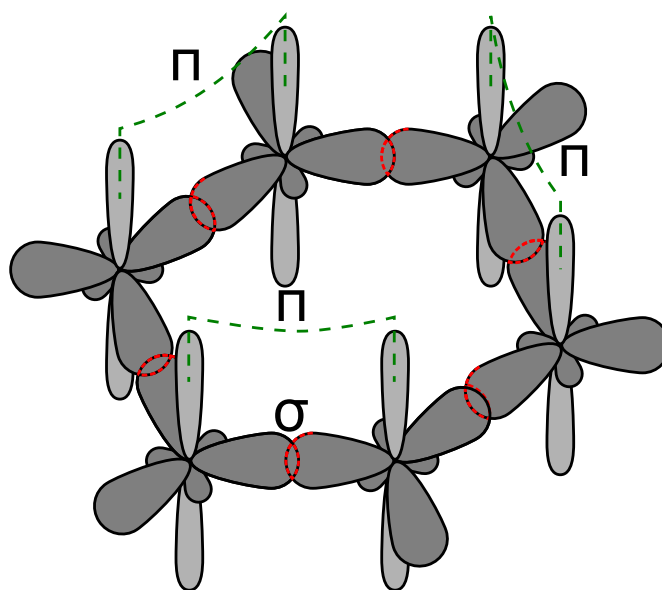


Abb. 1.3.: σ - und π -Bindungen in einem hexagonalen Kohlenstoffring von Graphen

betrachtet [11] und kann durch Anwendung der *Tight-Binding*-Methode aus der Einheitszelle der Kristallstruktur bestimmt werden [24]. Abbildung 1.4a zeigt die honigwabenartige, hexagonale Gitterstruktur von Graphen, wobei die Kohlenstoffatome durch Punkte und die kovalenten σ -Bindungen durch Striche dargestellt sind. Die Positionen der Kohlenstoffatome werden durch \vec{R}_i beschrieben. Da in Graphen konjugierte π -Bindungen existieren, besteht die Einheitszelle von Graphen aus zwei Kohlenstoffatomen. Die Einheitszelle wird durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 aufgespannt. Mit der Definition des Gitterparameters $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$ und dem Abstand von zwei Kohlenstoffatomen in der Graphenebene $a_{CC} = 1,42 \text{ \AA} = 0,142 \text{ nm}$ ergibt sich [24]:

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a_{CC}}{2} (3, \sqrt{3}) = \frac{a}{2} (\sqrt{3}, 1) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a_{CC}}{2} (3, -\sqrt{3}) = \frac{a}{2} (\sqrt{3}, -1)\end{aligned}\tag{1.2}$$

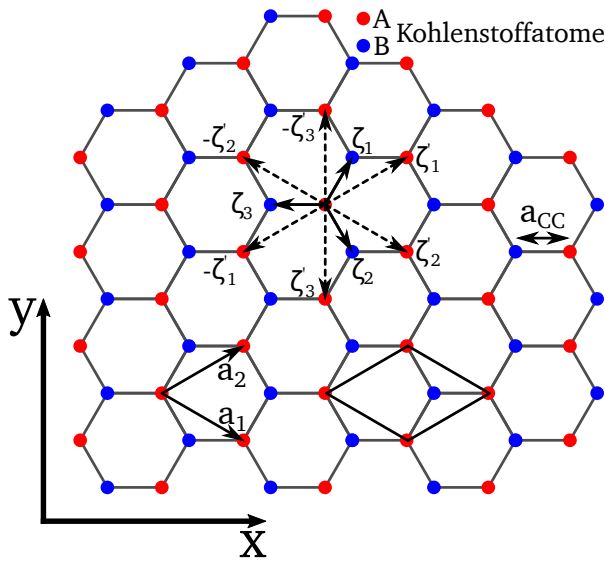
Aus dem realen Kristallgitter wird nachfolgend ein inverses Gitter im reziproken Raum konstruiert. Dies erfolgt auf Grund der quantenphysikalischen Natur von Elektronen, weswegen diese auch als Wellen mit Wellenzahlvektor \vec{k} beschrieben werden können. Der Wellenzahlvektor \vec{k} besitzt ebenso wie der reziproke Raum eine inverse Länge, weswegen die Beschreibung im reziproken Raum erfolgt. Für die reziproken Gittervektoren b_i gilt stets, dass diese senkrecht auf den anderen realen Gittervektoren $a_{j;j \neq i}$ stehen. Unter Verwendung des Kronecker-Delta δ_{ij} gilt folglich [25]:

$$a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij} \quad \text{mit} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \neq j \\ 2\pi & \text{falls } i = j \end{cases}\tag{1.3}$$

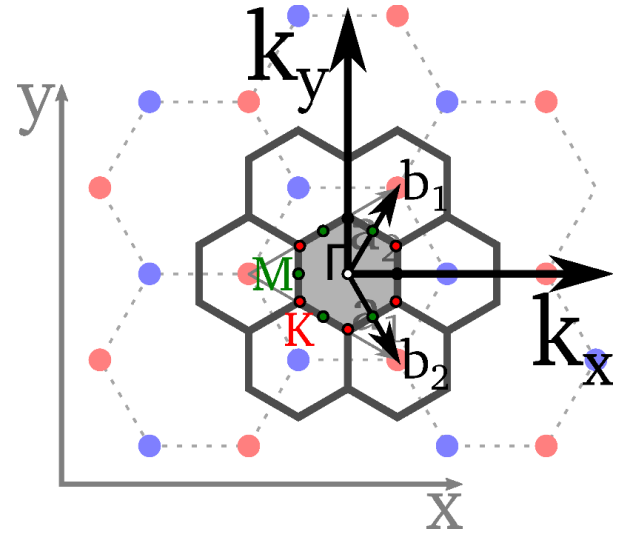
Somit folgt für die reziproken Gittervektoren:

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{3a} (\sqrt{3}, 3) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{3a} (\sqrt{3}, -3)\end{aligned}\tag{1.4}$$

Abb. 1.4b zeigt die Konstruktion des reziproken Gitters. Dieses besitzt erneut eine hexagonale Struktur, welche jedoch im Vergleich zum realen Gitter um 90° versetzt ist. Durch die periodische Wiederholung der Struktur genügt eine Betrachtung der 1. Brillouin Zone, welche in Abb. 1.4b grau schattiert dargestellt ist. Innerhalb der hexagonalen 1. Brillouin Zone gibt es drei verschiedene Punkte hoher Symmetrie. Den Ursprung der 1. Brillouin Zone stellt der Γ -Punkt dar.



(a) Direktes Gitter



(b) Reziprokes Gitter

Abb. 1.4.: Direktes und reziprokes Gitter von Graphen nach [24]

Des Weiteren gibt es jeweils sechs gleichwertige M -Punkte als auch K -Punkte [26]. Von diesen ist insbesondere der K -Punkt für die elektronischen Eigenschaften von Graphen ausschlaggebend [24].

Im Folgenden kann nun der für das *Tight-Binding*-Modell erforderliche Hamilton-Operator im reziproken Raum konstruiert werden. Hierfür wird angenommen, dass die Elektronen von einem Kohlenstoffatom A zu ihren nächsten Kohlenstoffatom-Nachbarn B bzw. übernächsten Kohlenstoffatom-Nachbarn A springen können. Der Vektor für einen Sprung zu einem nächsten Nachbarn ist gegeben durch ζ_i , wobei die Aktivierungsenergie für den Sprungprozess durch t beschrieben wird. Im Falle eines Sprungprozesses zu einem übernächsten Nachbarn sind die Parameter durch ζ'_i respektive t' gegeben. Nach Neto und Bana et al. ergibt sich folglich für den Hamilton-Operator in Dirac-Notation [24, 27]:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle ij \rangle} (|\phi_i^A\rangle\langle\phi_j^B| + h.c.) - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} (|\phi_i^A\rangle\langle\phi_j^A| + |\phi_i^B\rangle\langle\phi_j^B| + h.c.) \quad (1.5)$$

$|\phi_i^{A/B}\rangle$ stellt in dieser Darstellung die Wellenfunktion eines Elektrons aus den p_z -Orbitalen der Kohlenstoffatome dar, welche im realen Raum durch $\langle\phi_i^{A/B}|\vec{r}\rangle = \phi(\vec{r} - \vec{R}_i^{A/B})$ gegeben sind [27]. Dementsprechend beschreiben das Tensorprodukt $|\phi_i^A\rangle\langle\phi_j^B|$ und sein hermetisches Konjugat $h.c.$ den Sprungprozess eines Elektrons von einem Kohlenstoffatom A nach B und umgekehrt, welches durch Generation und Auslöschung des Elektrons dargestellt wird. Dies gilt analog für die Notation der übernächsten Nachbarn. Im nachfolgenden Schritt kann die allg. Schrödinger-Gleichung für diesen Hamilton-Operator gelöst werden, woraus sich die Eigenzustände bzw.

Energiebänder ergeben. Auf diesen Schritt wird an dieser Stelle verzichtet, er kann jedoch in der nachstehend zitierten Literatur nachvollzogen werden [11,27,28]. Nach P.R. Wallace ergibt sich für die Energiebänder [11]:

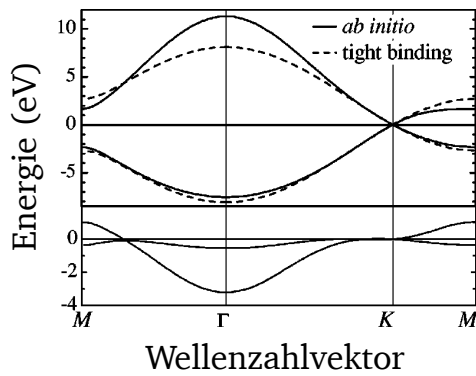
$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + g(\vec{k})} - t' g(\vec{k})$$

$$\text{mit } g(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (1.6)$$

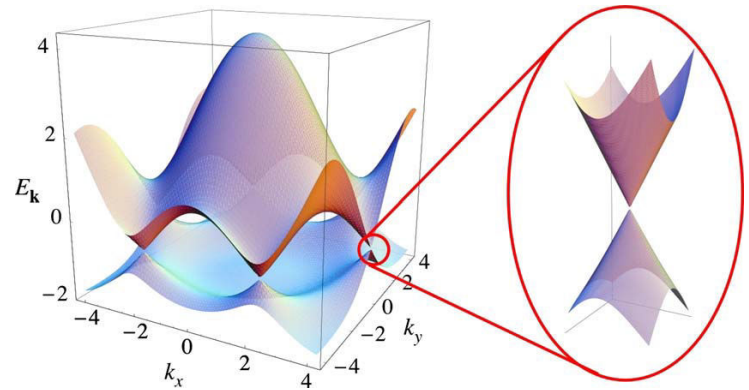
Abb. 1.5 stellt die berechnete Struktur dar, wobei das untere π -Band durch E_- und das obere π^* -Band durch E_+ gegeben ist. Typischerweise erfolgt die Entwicklung der Bandstruktur im reziproken Raum entlang der Punkte hoher Symmetrie (vgl. Abb. 1.5a). Da Graphen jedoch ein 2D-Material ist, kann die Darstellung der Bandstruktur auch dreidimensional erfolgen (vgl. Abb. 1.5b). Die Interpretation der Bandstruktur erfolgt mit Hilfe der Fermi-Dirac-Statistik (Gl. 1.7), welche die Wahrscheinlichkeit f der Besetzung eines energetischen Zustands E durch ein Elektron bei gegebener Temperatur T beschreibt. Am absoluten Nullpunkt ($T = 0$ K) gilt somit, dass alle Bänder mit einer Energie $E < 0$ eV voll gefüllt sind, während diese mit $E > 0$ eV unbesetzt bleiben. Alle Bänder bis zum höchsten vollbesetzten Band, dem sogenannten Valenzband, können nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Dies trifft im Falle von Graphen auch auf das π -Band zu. Das nächst höher liegende Band wird auch als Leitungsband bezeichnet. Im Falle einer Teilbesetzung des Leitungsbandes ist ein Material ein Metall. Am absoluten Nullpunkt ist im Falle von Graphen das Leitungsband, welches dem π^* -Band entspricht, jedoch vollständig unbesetzt. Im Gegensatz zu einem Halbleiter oder auch Isolator tritt jedoch auch keine Bandlücke E_G zwischen dem Leitungs- und Valenzband auf [29], sondern es berühren sich die Bänder an den K-Punkten der Graphen Bandstruktur. Entsprechend können bereits bei sehr geringen Temperaturen, beschrieben durch die Fermi-Dirac-Statistik, Elektronen durch thermische Anregung vom Valenz- in das Leitungsband gelangen. Demnach ist Graphen ein Halbmetall mit $E_G = 0$ V. Deswegen wird Graphen auch als lückenloser Halbleiter (engl. *gapless semiconductor*) bezeichnet [6].

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.7)$$

Aus der Form der Bandstruktur am K-Punkt, welche auch als Dirac-Kegel bezeichnet werden, ergeben sich auch die besonderen elektronischen Transporteigenschaften von Graphen, wie bspw. der ambipolare elektrische Feldeffekt mit einem linearen Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit σ



(a) Übersetzte 2D-Bandstruktur von Graphen entlang M-Γ-K-M [28, 30]



(b) 3D-Visualisierung der Bandstruktur [24]

Abb. 1.5.: Bandstruktur von Graphen in 2D und 3D

in Abhängigkeit des elektrischen Feldes Φ [31]. Außerdem verhalten sich die Elektronen wie relativistische Dirac-Fermionen mit einer theoretischen effektiven Masse der Ladungsträger (m^*) von $m^* = 0$, wodurch sich diese wie Photonen mit einer reduzierten „Licht“-Geschwindigkeit von $c^* = 10^6$ m/s bewegen [32]. Aus der niedrigen effektiven Masse ergibt sich auch die hohe Ladungsträgermobilität in Graphen $\mu \propto (m^*)^{(-5/2)}$ [33, Kap. 1]. Diese wird jedoch zumeist auf Grund von zusätzlicher Streuung an Defekten nicht erreicht [31].

Einfluss von Korngrenzen

Die beschriebene Bandstruktur von Graphen besitzt eine starke Abhängigkeit von seiner Kristallsymmetrie. Diese kann jedoch durch das Auftreten von Defekten, wie bspw. Korngrenzen, gebrochen werden [24,34,35]. An Korngrenzen treten Disklinationen auf, welche die Rotationsymmetrie des Kristallgitters brechen. Eine Disklination kann in Graphen durch das Auftreten

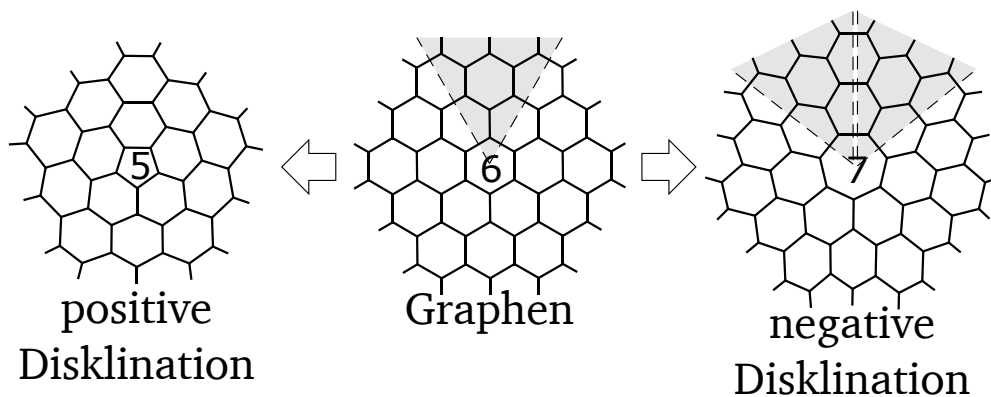


Abb. 1.6.: Positive und negative Disklinationen durch Auftreten von Pentagon- und Heptagon-Ringen in Graphen. Der Ausschnitt, welcher eingefügt oder entfernt wird, ist grau schattiert dargestellt. Abb. übersetzt übernommen von [34]

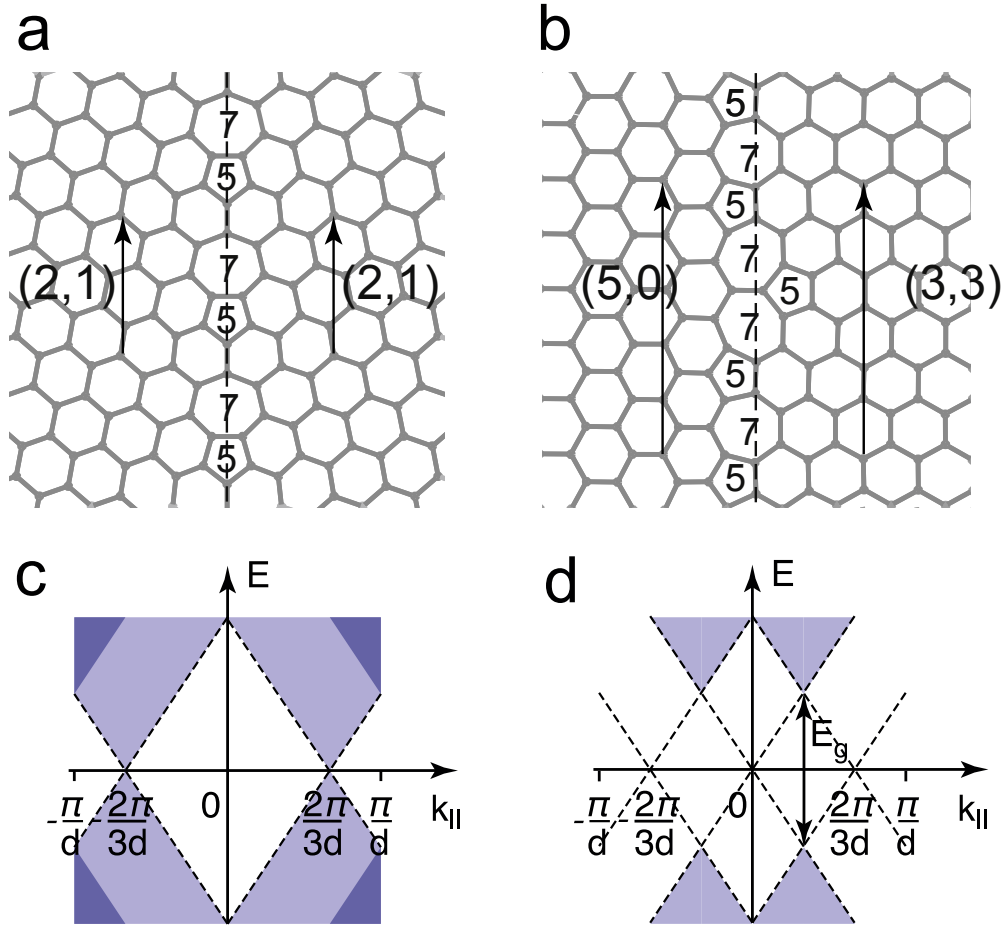


Abb. 1.7.: Darstellung von Korngrenzen und der dazugehörigen 1D-Brillouin-Zonen entlang $k_{||}$ für (a),(c) identische Kristallorientierungen und (b),(d) unterschiedliche Kristallorientierungen. Übernommen von [35]

von Pentagon- bzw. Heptagon-Ringen hervorgerufen werden, wodurch ein Ausschnitt aus der Graphen-Kristallstruktur entfernt wird (vgl. Abb. 1.6 [34]). Eine ideale Korngrenze, d.h. ohne Atomfehlstellen oder Einbau von Fremdatomen [36], kann durch eine periodische Aneinanderreihung paarweise auftretender asymmetrischer Disklinationen beschrieben werden [35, 37]. Im Falle des elektrischen Ladungsträgertransportes eines Elektrons durch die Korngrenze findet eine Restriktierung der möglichen Wellenzahlvektoren \vec{k} in Relation zu den energetischen Zuständen statt. So kann die Korngrenze laut Yazyev et al. von Elektronen lediglich ohne Restriktion des Wellenzahlvektors überwunden werden, wenn für die Translationsvektoren $\vec{T} = (i, j)$ beider Gitter gilt: $i - j = 3q$ oder $i - j \neq 3q$ ($q \in \mathbb{Z}$) [38]. Dieser Fall ergibt sich für die Korngrenze aus Abb. 1.7a, woraus die 1D-Bandstruktur in 1.7c resultiert. Aus dieser 1D-Bandstruktur ist ersichtlich, dass es keine restriktierten Energiezustände für die Elektronen innerhalb der Dirac-Kegel gibt und diese die Korngrenze passieren können. Hingegen zeigt sich in Abb. 1.7b bei einer ungleichen Orientierung der Kristallgitter eine Bandlücke in der Bandstruktur in Abb. 1.7d [35]. Dieses Bandlücke verhindert einen Transport aller Elektronen $\vec{k}(E)$ durch die Korngrenze, wodurch der Stromfluss durch das Graphen gehindert wird [39].

1.2 Halbleiterbauelemente

Um die physikalischen Mechanismen in den nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) zu verstehen, werden nachfolgend die grundsätzlichen Eigenschaften der verwendeten elektrischen Halbleiterbauelemente vorgestellt. Ausführliche Beschreibungen zu Funktionsweise und physikalischer Modellierung der Bauelemente können in [33, 40] gefunden werden.

1.2.1 Metall-Halbleiter Kontakt

Das nanokristalline Graphen (nG) zeigt in Abhängigkeit der umgebenden atmosphärischen Gase eine Bandlücke mit Bandlückenenergie (E_G) zwischen der Leitungsband- (E_C) und Valenzband-Energie (E_V). Deshalb ist nanokristallines Graphen (nG) als Halbleiter zu klassifizieren. Elektrische Kontakte zu dem nG werden hingegen durch Metalle realisiert. Aus diesem Grund werden im Folgenden die physikalischen Eigenschaften des Übergangs zwischen einem Metall und einem Halbleiter auf Basis von Bändermodellen als Schottky-Kontakt behandelt [33, Kap. 3], [40, Kap. 14].

Abb. 1.8a zeigt die Bändermodelle eines Metalls und eines davon physisch separierten p-dotierten Halbleiters in Vakuum. Ein Metall wird dabei durch die charakteristische Lage der Fermi-Energie in Bezug zur Vakuumenergie (E_0) bestimmt, wobei die Lage durch die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls (Φ_M) bestimmt wird:

$$e_0 \Phi_M = E_0 - E_{F,M} \quad (1.8)$$

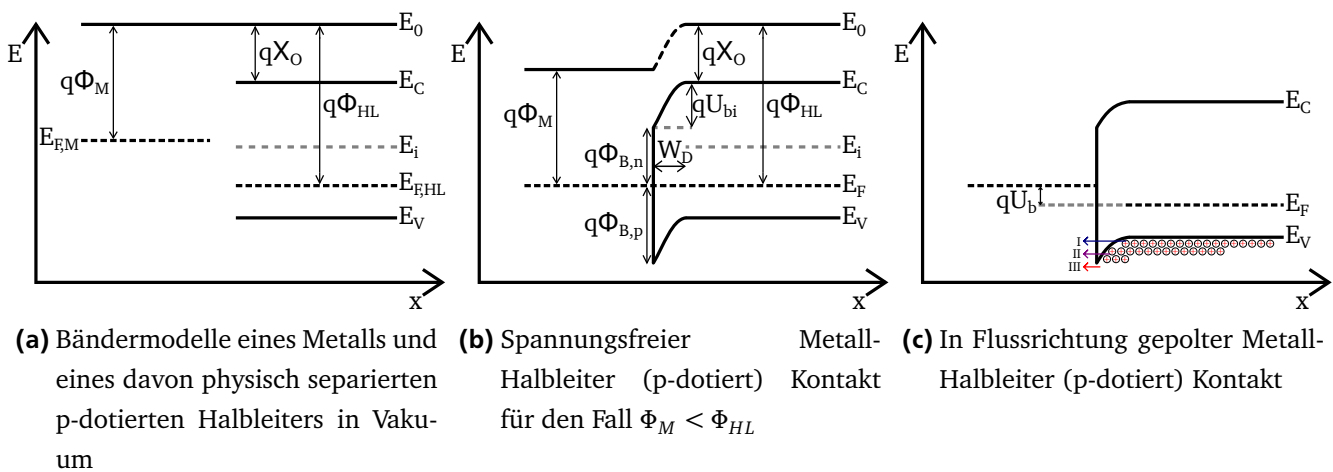


Abb. 1.8.: Behandlung des Übergangs zwischen einem Metall und einem Halbleiter auf Basis von Bändermodellen als Schottky-Kontakt

Ein Halbleiter wird hingegen durch die Elektronenaustrittsarbeit des Halbleiters (Φ_{HL}) bestimmt. Diese bestimmt sich aus der materialabhängigen Elektronenaffinität (χ) und der von der Dotierung des Materials abhängigen Lage der Fermi-Energie (E_F) in Bezug zur Leitungsband-Energie (E_c).

$$e_0\Phi_{HL} = E_0 - (e_0\chi + (E_c - E_{F,HL})) = E_0 - E_{F,HL} \quad (1.9)$$

Werden nun ein Metall und ein p-dotierter Halbleiter mit $\Phi_M < \Phi_{HL}$, wie in Abb. 1.8b dargestellt, physisch zusammengebracht, so gleichen sich die Fermi-Energien durch Diffusions- und Driftströme einander an. Daraus resultiert eine Verarmungszone der Weite W_D , ein Kontaktpotential (U_{Bi}) und eine Schottky-Barriere der Höhe Φ_B . Hierbei gilt:

$$e_0\Phi_{B,p} = E_g - e_0\Phi_{B,n} = E_g - e_0(\Phi_M - \chi) \quad (1.10)$$

Um einen weiteren Stromfluss zwischen dem Metall und Halbleiter hervorzurufen müssen die Ladungsträger nun das Potential der Schottky-Barriere überwinden. Durch Anlegen einer Spannung am Metall des Metall-Halbleiter Kontaktes (U_b) kann die Höhe der Schottky-Barriere beeinflusst werden. Im Falle des in Abb. 1.8c gezeigten in Flussrichtung gepolten Metall-Halbleiter Kontaktes kann die von den Löchern im Halbleiter gesehene Schottky-Barriere reduziert werden, indem eine negative Spannung U_b am Metall angelegt wird.

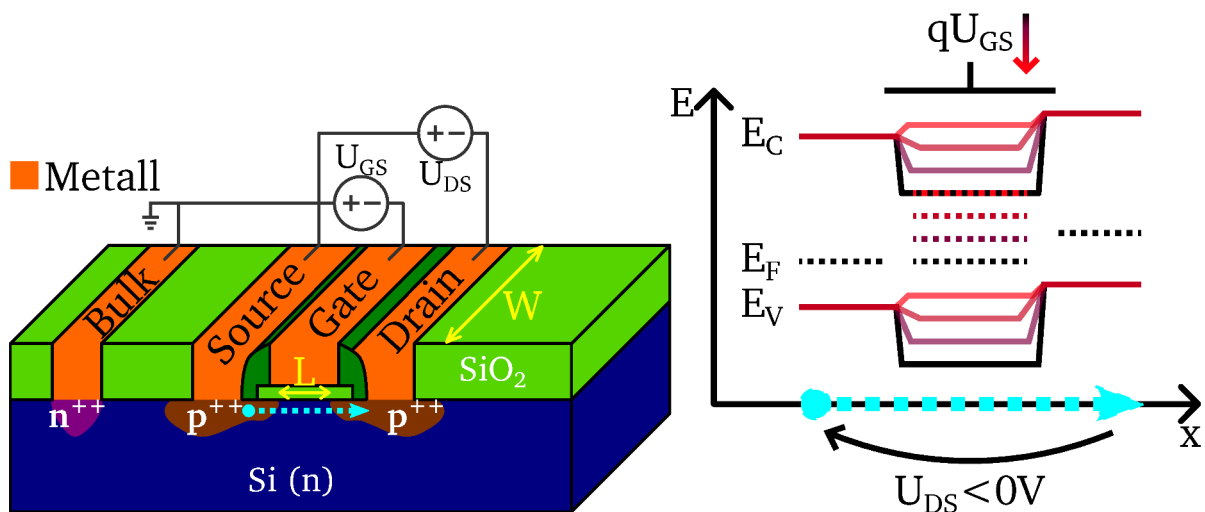
Der Stromfluss der Majoritätsladungsträger zwischen Metall und Halbleiter wird im Allgemeinen von zwei physikalischen Mechanismen, welche jedoch auch als Mischform auftreten können, bestimmt [33, Kap. 3, S. 165ff.].

- I. Feldemission durch die Schottky-Barriere nahe E_F
- II. Thermionische Feldemission durch die Schottky-Barriere
- III. Thermionische Emission über die Schottky-Barriere

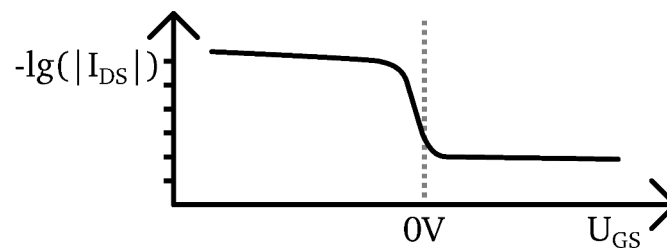
Die Feldemission durch die Schottky-Barriere nahe E_F (I) beschreibt hierbei den quantenmechanischen Tunnelprozess durch die Schottky-Barriere. Dies setzt voraus, dass die Weite der Barriere (W_D) genügend schmal ist. Hingegen besitzen die Ladungsträger im Falle der thermionischen Emission über die Schottky-Barriere (III) auf Grund der Temperatur eine genügend hohe Energie, sodass diese die Schottky-Barriere überwinden können. Bei der Mischform, der thermionischen Feldemission durch die Schottky-Barriere (II), werden die Ladungsträger erneut thermisch angeregt, sodass diese eine genügend schmale Stelle der Schottky-Barriere erreichen können, woraufhin diese durchtunnelt werden kann.

1.2.2 Silicium Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor

Die Struktur der nGFETs ähnelt der klassischen Struktur des Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (MOSFET), welcher auf dem von J.E. Lilienfeld patentierten Feldeffekt aufbaut [41]. Der klassische MOSFET ist ein unipolares Bauelement; dies bedeutet, dass nur Elektronen oder Löcher am Stromtransport beteiligt sind. Die Höhe der Ladungsträgerkonzentration der Löcher (Elektronen) wird technologisch durch p-Dotierung (n-Dotierung) der *Source/Drain*-Gebiete eingestellt. Die Ladungsträger mit der höheren durch Dotierung eingestellten Ladungsträgerkonzentration werden dabei als Majoritätsladungsträger bezeichnet, wohingegen die gegensätzliche Ladungsträgerart die Minoritätsladungsträger darstellt. Im Folgenden wird die Funktionsweise des MOSFETs am Beispiel des p-MOSFETs erklärt. Durch Invertierung der Spannungspolaritäten und der Dotierung der Struktur ist die Erklärung jedoch analog für einen n-MOSFET gültig.



(a) Klassischer Aufbau eines Bulk Silicium Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors (b) Bändermodell entlang des in Abb. 1.9a eingezeichneten türkisfarbenen Schnitts bei $U_{DS} < 0V$ und $U_{GS} = 0V$ (schwarz) sowie absinkende $U_{GS} < 0V$



(c) Eingangskennlinie eines p-MOSFET

Abb. 1.9.: Schematischer Aufbau und Bändermodell eines Bulk Silicium Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors

Abb. 1.9a zeigt den klassischen Aufbau eines p-MOSFET mit nomineller Kanalweite (W) und nomineller Kanallänge (L) mit seinen vier elektrischen Kontakten *Drain*, *Source*, *Gate* und dem *Bulk* Substratanschluss. Die Kontakte im Si sind dabei durch hoch dotierte Gebiete realisiert, wobei zwischen den p++ dotierten *Drain* respektive *Source* und dem n dotierten Bulk-Si Dioden entstehen. Unter Vernachlässigung des *Bulk* Substratanschlusses stellt der MOSFET ein symmetrisches Bauelement dar, wobei der *Source* Kontakt eines p-MOSFET durch die höchste angelegte Spannung definiert ist [40, Kap. 17]. Zumeist wird der *Source* Kontakt eines MOSFET mit dem *Bulk* Substratanschluss kurzgeschlossen, womit die *Drain/Source* Dioden stets in Sperrrichtung betrieben werden. Hierdurch wird ein Stromfluss, abseits von Leckströmen, ins Si-Substrat verhindert.

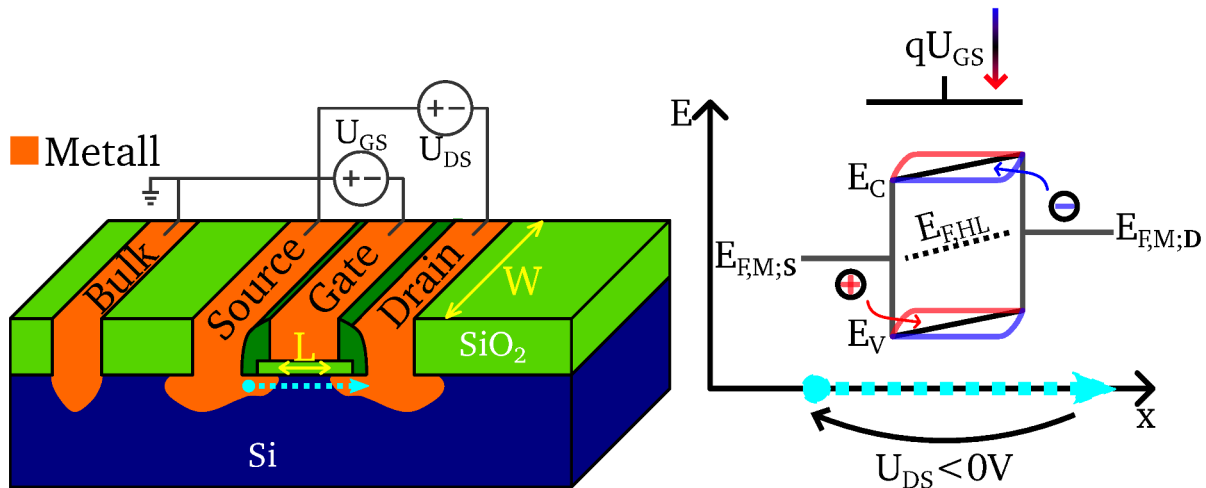
Abb. 1.9b zeigt in schwarz dargestellt das Bändermodell entlang des in Abb. 1.9a skizzierten türbisfarbenen Schnitts bei einer Spannung $U_{DS} < 0\text{V}$ und $U_{GS} = 0\text{V}$ [33, Kap. 6]. Aus dem Bändermodell ist ersichtlich, dass die Dioden zwischen n-Si und p++ dotiertem *Source* respektive *Drain* Potentialbarrieren erzeugen, welche einen Stromfluss zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) verhindern. Durch Anlegen einer Spannung U_{GS} können an der Grenzfläche zwischen n-Si und dem Siliciumdioxid (SiO_2) unter der *Gate*-Elektrode zusätzliche Majoritätsladungsträger (Elektronen, $U_{GS} > 0\text{V}$) oder Minoritätsladungsträger (Löcher, $U_{GS} < 0\text{V}$) angesammelt werden.

Der Zustand der Anreicherung von Majoritätsladungsträgern wird Akkumulation genannt. In diesem Falle steigen die Potentialbarrieren der *Drain/Source* Dioden weiter an, wodurch weiterhin kein Strom I_{DS} möglich ist. Hingegen reduziert sich die Höhe der Potentialbarriere bei Anlegen einer Spannung $U_{GS} < 0\text{V}$, wie in Abb. 1.9b durch die Verformung der Bänder entlang des roten Gradienten dargestellt. Wenn als Folge der Ladungsträgerinversion, d.h. die Konzentration der Minoritätsladungsträger übersteigt diejenige der Majoritätsladungsträger, das Oberflächenpotential der Minoritätsladungsträger das der Majoritätsladungsträger um mindestens das Doppelte übersteigt, so spricht man von der starken Inversion [33, Kap. 4]. In diesem Falle verschwindet die Potentialbarriere und ein Stromfluss zwischen *Drain* und *Source* ist möglich. Der Stromfluss I_{DS} in Abhängigkeit der *Gate*-Spannung U_{GS} wird durch die in Abb. 1.9c gezeigte Eingangskennlinie schematisch dargestellt. Aus dieser ist ersichtlich, dass ein signifikanter Strom I_{DS} des p-MOSFETs nur bei $U_{GS} < 0\text{V}$ festzustellen ist.

Schottky-Barrieren MOSFET

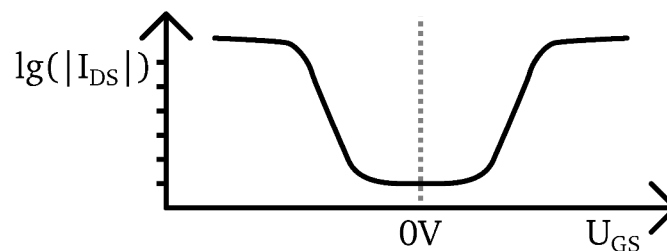
Durch Austausch der hoch dotierten *Drain* und *Source* Gebiete des MOSFETs durch ein geeignetes Metall mit einer Elektronenaustrittsarbeit $\Phi_M = \Phi_{HL}$ ergibt sich ein ambipolarer Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor (SB MOSFET), wie in Abb. 1.10a gezeigt. Im genannten Beispiel wird ein undotiertes Si-Substrat verwendet.

Im Falle von $U_{DS} < 0\text{V}$ und $U_{GS} = 0\text{V}$ ergibt sich in diesem Fall das in schwarz dargestellte Bändermodell aus Abb. 1.10b [42]. Erneut wird ein Strom I_{DS} durch die Potentialbarriere zwischen



(a) Aufbau eines Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors

(b) Bändermodell entlang des in Abb. 1.10a eingezeichneten türkisfarbenen Schnitts bei $U_{DS} < 0V$ und $U_{GS} = 0V$ (schwarz) sowie absinkender $U_{GS} < 0V$ (rot) und ansteigender $U_{GS} > 0V$ (blau)



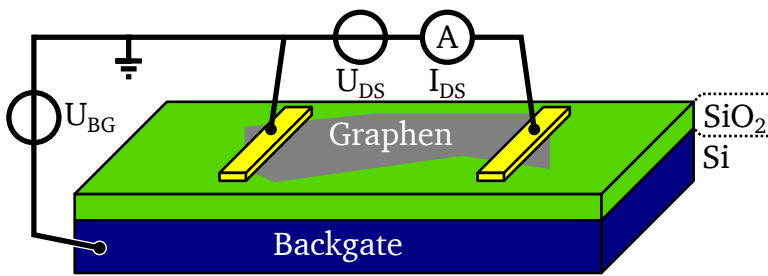
(c) Eingangskennlinie eines Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors

Abb. 1.10.: Schematischer Aufbau und Bändermodell eines Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors mit $\phi_M = \phi_{HL}$

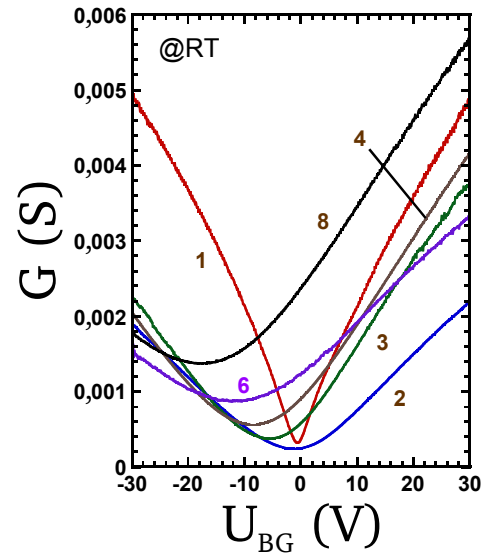
Drain/Source und dem Si-Substrat verhindert. Durch Anlegen einer Spannung am *Gate* werden beim SB MOSFET ebenfalls Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen Si und dem SiO_2 unter der *Gate*-Elektrode angereichert. Bei ausreichend hohen U_{GS} werden über die Schottky-Barriere im Falle $U_{GS} < 0V$ Löcher, sowie bei $U_{GS} > 0V$ Elektronen in das Si injiziert. Dies ermöglicht einen Stromfluss I_{DS} , woraus sich die in Abb. 1.10c dargestellte ambipolare Eingangskennlinie ergibt.

Graphen-Feldeffekttransistor

Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) besitzen wie der SB MOSFET Metall-Kontakte und sind diesem im Aufbau relativ ähnlich. Beim einfachsten Aufbau wird jedoch ein rückseitiges *Backgate* an Stelle des klassischen *Gate* (G) verwendet (vgl. Abb. 1.11a). Abb. 1.11b zeigt die Eingangskennlinien klassischer GFETs, welche von Nagashio et al. mit einer unterschiedlichen Anzahl an



(a) Einfachster Aufbau eines Backgate-GFET



(b) Eingangskennlinien von GFETs mit unterschiedlicher Graphenlagenzahl, übersetzt aus [43]

Abb. 1.11.: Schematischer Aufbau und Eingangskennlinien von Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) [43]

mechanisch exfoliierten Graphenlagen hergestellt wurden [43]. Auf Grund seiner elektronischen Bandstruktur ohne eine Bandlücke ($E_G = 0\text{ V}$) besitzen GFETs nur eine geringe Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit (G) in Abhängigkeit der Spannung am Backgate (U_{BG}).

1.2.3 Halbleiter-Gassensor

Im passiven Betrieb bei $U_{GS} = 0\text{ V}$ zeigen die nGFETs ein ähnliches Verhalten wie Halbleiter-Gassensoren aus Metalloxiden; so ist in beiden Fällen eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit (G) unter Gaseinfluss festzustellen. Die Sensitivität (S) wird dabei wie folgt als Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, normiert auf die ursprüngliche Leitfähigkeit G_0 unter Normalbedingungen, definiert:

$$S = \frac{G - G_0}{G_0} \quad \text{mit} \quad G = \frac{I}{U} \quad \Rightarrow \quad S = \frac{I - I_0}{I_0} \quad (1.11)$$

Bei Auftreten einer Änderung der umgebenden Gasatmosphäre ergibt sich entsprechend eine Signalantwort des Sensors, wie in Abb. 1.12 dargestellt. Hieraus ergeben sich, wie in dieser Arbeit verwendet, die Reaktionszeit t_{90} als auch die Erholungszeit t_{10} . Diese beschreiben jeweils den Zeitraum, bis die Sensitivität 90 % bzw. 10 % der bei einer bestimmten Gaskonzentration zu erwartenden Sensitivität über- bzw. unterschritten hat.

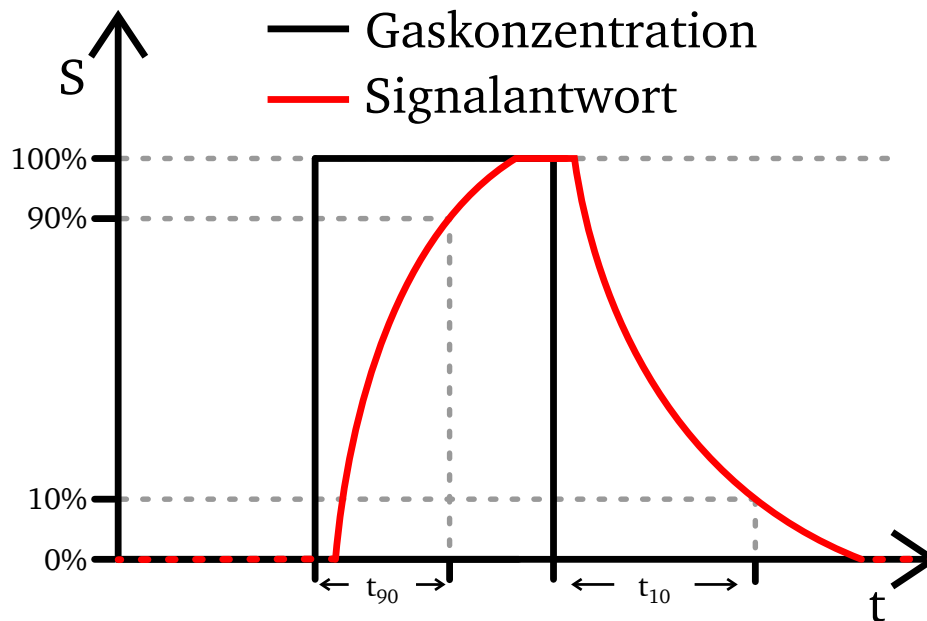
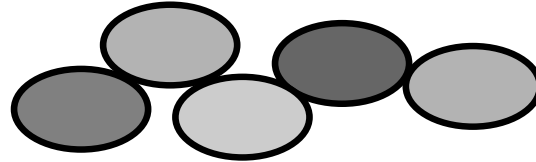
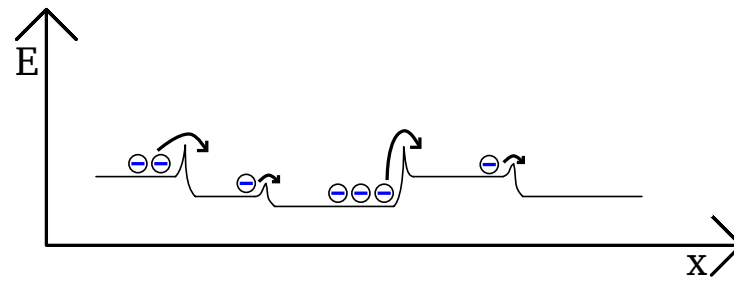


Abb. 1.12.: Idealisierte Signalantwort eines Halbleiter-Gassensors

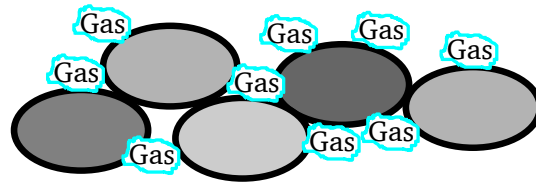
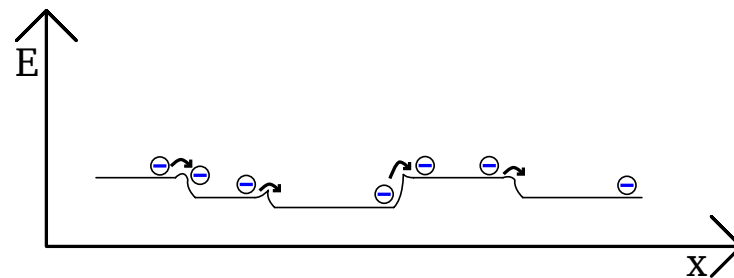
Nebst der Sensitivität und Reaktionszeit eines Gassensors stellt die Selektivität einen entscheidenden Faktor dar. Die Selektivität eines Gassensors beschreibt das Vermögen, lediglich einzelne Gasarten zu detektieren. Bspw. kann durch die Querempfindlichkeit von Metalloxid-basierten Halbleiter-Gassensoren auf verschiedene Kohlenwasserstoffe keine exakte Aussage über den spezifischen Kohlenwasserstoff getroffen werden. Durch den parallelen Betrieb multipler Halbleiter-Gassensoren in einer Sensormatrix können durch Verwendung unterschiedlicher Betriebstemperaturen unterschiedliche Sensitivitäten für die einzelnen Kohlenwasserstoffe erreicht werden, sodass die Selektivität gesteigert werden kann [5, Kap. 18].

Einfluss von Korngrenzen

Die Sensitivität eines Materials für Gase zeigt eine starke Abhängigkeit von Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten eines Materials [5, Kap. 18]. Ähnlich wie bei einem Metall-Halbleiter Kontakt existiert an der Korngrenze zwischen zwei Kristalliten eine Potentialbarriere, wie in Abb. 1.13a dargestellt [44]. Im Falle eines Stromflusses zwischen zwei benachbarten Kristalliten müssen die Ladungsträger diese Potentialbarriere überwinden. Durch den Einfluss bestimmter Gase kann die Höhe dieser Potentialbarriere jedoch modifiziert werden (vgl. Abb. 1.13b), wodurch der Stromfluss zwischen den einzelnen Kristalliten eine zusätzliche Verstärkung oder Dämpfung erfahren kann.



(a) Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Kristalliten eines Materials



(b) Reduktion der Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Kristalliten eines Materials durch Gaseinfluss

Abb. 1.13.: Gaseinfluss auf Korngrenzen-Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Kristalliten eines Materials nach [44]

1.3 Technologien der Herstellung integrierter Bauelemente

Im Folgenden Abschnitt werden die für die Herstellung der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren notwendigen technologischen Verfahren vorgestellt. Mit Ausnahme der katalytisch-chemischen Gasphasenabscheidung (CCVD) entstammen alle Prozesse der konventionellen Silicium-Planartechnik, welche für die Herstellung von integrierten Halbleiterbauelementen und Schaltkreisen verwendet wird [45]. Als Ausgangsmaterial wird eine, zumeist aus Si bestehende, kreisrunde Scheibe verwendet, der sogenannte Wafer. Die Beschreibung der konventionellen Verfahren erfolgt stark vereinfacht, da eine detaillierte Darstellung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde; dem interessierten Leser sei entsprechende gängige Fachliteratur [45, 46] empfohlen.

1.3.1 Thermische Oxidation von Silicium

Siliciumdioxid ist auf Grund seiner vorteilhaften elektrischen Eigenschaften ein häufig als *Gate*-Dielektrikum eingesetzter Isolator. Eine einfache Methode zur Herstellung einer elektrisch hochwertigen SiO_2 -Schicht stellt die thermische Oxidation dar. Hierfür werden die Si-Wafer mit reinem Sauerstoff (O_2) nach Gleichung 1.12 thermisch oxidiert. Das Si der Wafer dient bei der thermischen Oxidation als Reaktionsmaterial für die Herstellung des SiO_2 , sodass das Si des Wafers partiell verbraucht wird.

Eine Modellierung der thermischen Oxidation wurde bereits im Jahre 1965 von Deal & Grove durchgeführt [47]. Die Oxidation findet dabei immer an der Si-Grenzfläche statt, wobei der O_2 zunächst an diese Grenzfläche diffundieren muss. Das aufgewachsene SiO_2 wirkt dabei durch seine Schichtdicke zunehmend diffusionshemmend, wodurch das Wachstum des SiO_2 stetig langsamer wird. Dementsprechend muss, um eine ausreichende O_2 -Diffusion an die Si-Grenzfläche zu ermöglichen, die Temperatur entsprechend auf etwa $1000^\circ\text{C} \approx 1273\text{K}$ erhöht werden. Bei Raumtemperatur hingegen stoppt die Oxidation ab einer Dicke des SiO_2 von etwa 1 nm bis 3 nm [48]. Durch das von Deal & Grove entwickelte Oxidationsmodell ist eine Abschätzung der aufwachsenden SiO_2 -Schichtdicke möglich.



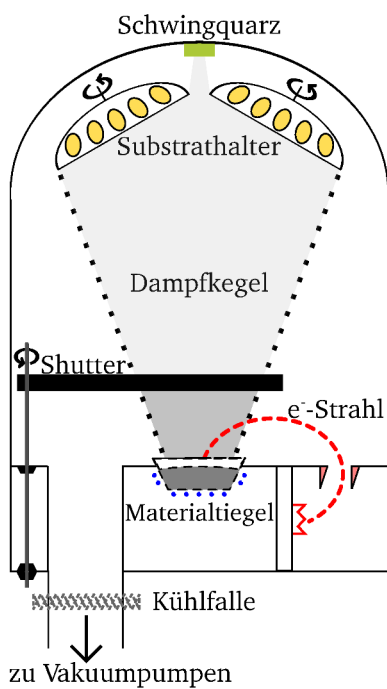
Am *IHTN* wird die thermische Oxidation in den in Abb. 1.14 zu sehenden Horizontalrohröfen durchgeführt. Die in dieser Arbeit verwendeten SiO_2 -Schichten wurden bei einer Temperatur von $1100^\circ\text{C} \approx 1373\text{K}$ hergestellt.

1.3.2 Physikalische Gasphasenabscheidung (Elektronenstrahlverdampfung)

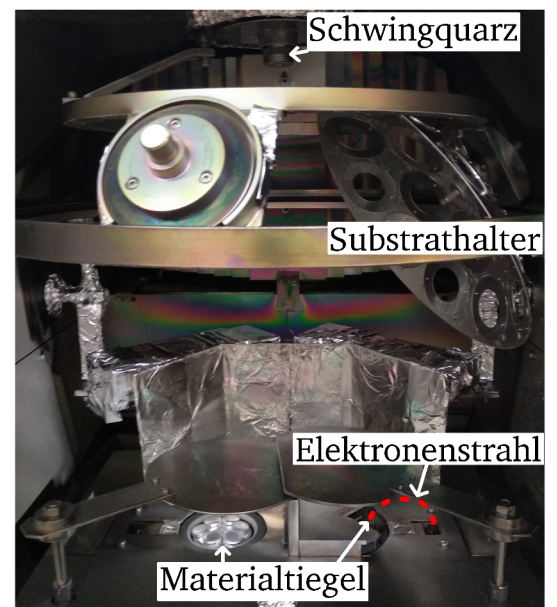
Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) beschreibt Verfahren der Schichtabscheidung ohne chemische Reaktion [46, Kap. 3]. Am *IHTN* wird die PVD vornehmlich für die Herstellung von Metallschichten durch die Elektronenstrahlverdampfung verwendet. Die Prozesskammer mit den zu beschichtenden Substraten wird hierfür auf ein Vakuum im Bereich zwischen 10^{-5} mbar bis 10^{-7} mbar evakuiert. Nachfolgend wird das Metall, welches in einem wassergekühlten Tiegel gelagert ist, durch einen Elektronenstrahl lokal aufgeschmolzen und verdampft. Auf Grund der im Vakuum höheren mittleren freien Weglänge, d.h. Strecke zwischen der Kollision zweier Teilchen, entsteht auf diese Weise ein Metaldampfkegel, wie in Abb. 1.15a skizziert ist. Der auf diese Weise erzeugte Metaldampf kondensiert wiederum auf den im Metaldampfkegel befestigten Substraten, wodurch eine Metallschicht auf den Substraten entsteht.



Abb. 1.14.: Horizontalrohröfen am IHTN für die Herstellung thermischer Oxide



(a) Schematische Darstellung einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage



(b) Rezipient der Balzers BPU100 am IHTN

Abb. 1.15.: Elektronenstrahlverdampfung zur Herstellung von Metallschichten durch physikalische Gasphasenabscheidung

Eine Schichtdickenkontrolle der Metallschicht ist durch einen zeitgleich beschichteten Schwingquarz möglich. Durch die zusätzliche Metallschicht ergibt sich eine Änderung der Masse des Schwingquarzes. Diese Massenänderung erzeugt wiederum eine Änderung der Schwingungsfrequenz. Durch Abgleich mit einem Referenzschwingquarz und Kenntnis der Dichte des Metalls kann entsprechend die Schichtdicke des Metalls abgeleitet werden.

Abb. 1.15b zeigt den Rezipienten der am *IHTN* verwendeten Elektronenstrahlverdampfungsanlage vom Typ *Balzers BPU100*.

1.3.3 UV-Photolithographie

Zur Erzeugung funktionaler Strukturen werden die verschiedenen hergestellten Materialschichten durch die Photolithographie strukturiert. Strukturen bis zu einer lateralen Strukturgröße von etwa $1\ \mu\text{m}$ können durch die konventionelle Ultraviolett (UV)-Photolithographie mit einer Quecksilberdampflampe hergestellt werden [49]. Zu diesem Zwecke wird ein Photolack zumeist via Schleuderbeschichtung auf die zu strukturierende Schicht aufgebracht. Dieser Photolack wird im Anschluss mit UV-Licht durch eine Maske, welche die zu übertragenden Strukturen beinhaltet, belichtet (vgl. Abb. 1.16a). Bei der am *IHTN* durchgeführten UV-Photolithographie steht die Maske im direkten Kontakt mit dem Photolack, weswegen dieses Verfahren auch Kontaktbelichtung genannt wird. Durch die Belichtung wird eine Photoreaktion ausgelöst, wodurch die belichteten Bereiche bei einem Positiv-Photolack (Negativ-Photolack) in einem Entwicklerbad aufgelöst (unlösbar gemacht) werden können (vgl. Abb. 1.16b). Anschließend wird die Struktur durch geeignete Ätzverfahren in die Schicht übertragen, wobei der Photolack als Schutzschicht dient (vgl. Abb. 1.16c). Schlussendlich wird der verbleibende nicht im Entwicklerbad aufgelöste Photolack in einem *Remover*, zumeist einem organischen Lösemittel, aufgelöst und entfernt (vgl. Abb. 1.16d) [49].

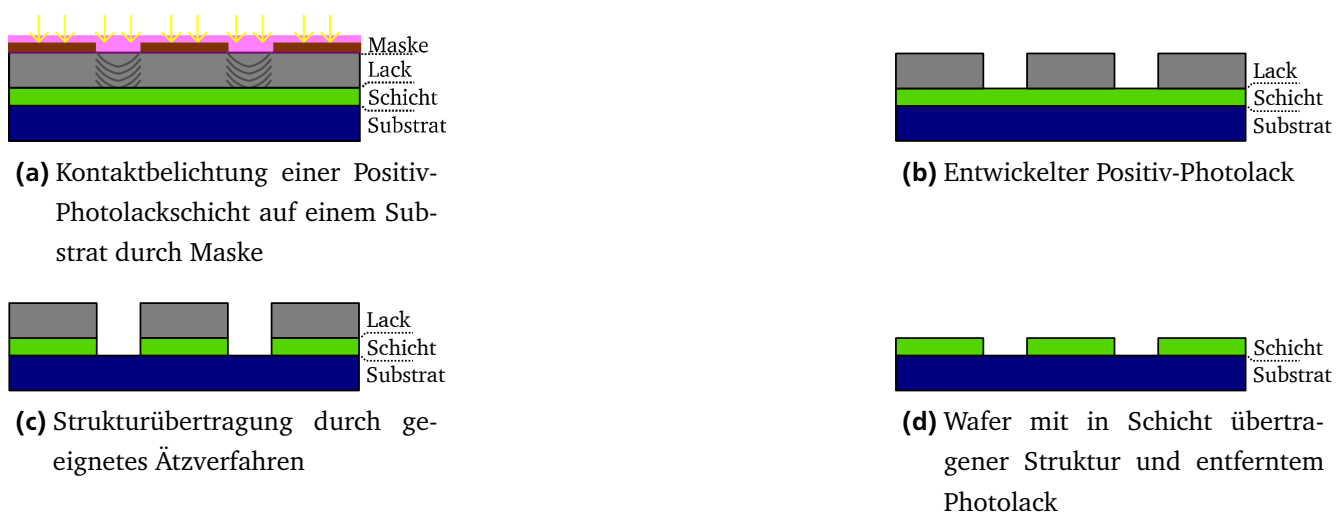


Abb. 1.16.: Prozessablauf der klassischen UV Photolithographie

Durch vielfache alternierende Wiederholung der UV-Photolithographie und Schichtabscheidungsverfahren können vollständige funktionale Strukturen aus verschiedenen Materialien schichtweise hergestellt werden.

Lift-Off

Einen alternativen Ablauf für die Strukturübertragung stellt der sogenannte *Lift-Off* dar. In diesem Falle wird bspw. ein Umkehr-Photolack verwendet, wie auch der in dieser Arbeit verwendete *AZ[®] 5214 E*. Dieser Photolack kann zunächst wie ein normaler Positivlack verwendet werden. Durch einen zusätzlichen Heizschritt können zuvor belichtete Gebiete jedoch quervernetzt werden, wodurch diese erneut unlöslich in der Entwicklerlösung werden. Anschließend erfolgt eine weitere Flutbelichtung, jedoch ohne Maske, um die nicht quervernetzten Gebiete des Positivlackes im Entwickler löslich zu machen. Durch eine Unterbelichtung während der ersten Belichtung kann hierdurch ein normalerweise unerwünschter Unterschnitt des Lackprofils erreicht werden, wie in Abb. 1.17a zu sehen ist. Im Anschluss wird durch ein gerichtetes Herstellungsverfahren wie der Elektronenstrahlverdampfung eine Materialschicht, zumeist ein Metall, aufgetragen. Hierbei kann es durch einen ungerichteten Anteil der Abscheidung zu einer Seitenwandbeschichtung des Photolackes kommen, wie dies in Abb. 1.17b zu sehen ist. Im finalen Schritt wird der Photolack erneut in dem *Remover* aufgelöst, wobei die auf dem Photolack liegende Materialschicht ebenfalls abgehoben wird und somit eine Strukturierung der Materialschicht erfolgt. Durch die Seitenwandbeschichtung können sogenannte *Fences* auftreten, wie dies in Abb. 1.17c gezeigt ist. Für eine gute Abhebung der Materialschicht beim *Lift-Off* Verfahren ist es notwendig, dass die abzuschneidende Materialschicht maximal 50 % der Lackdicke beträgt, weswegen die zu erreichende Auflösung limitiert ist.

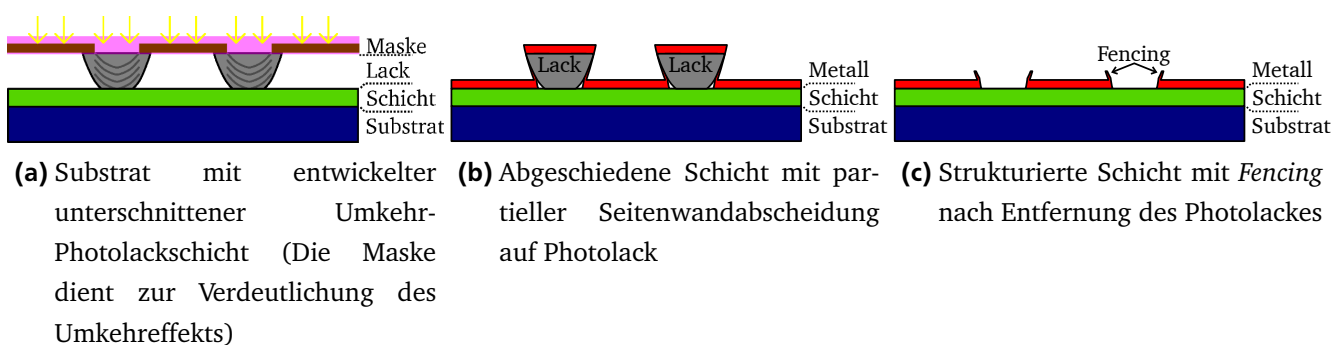
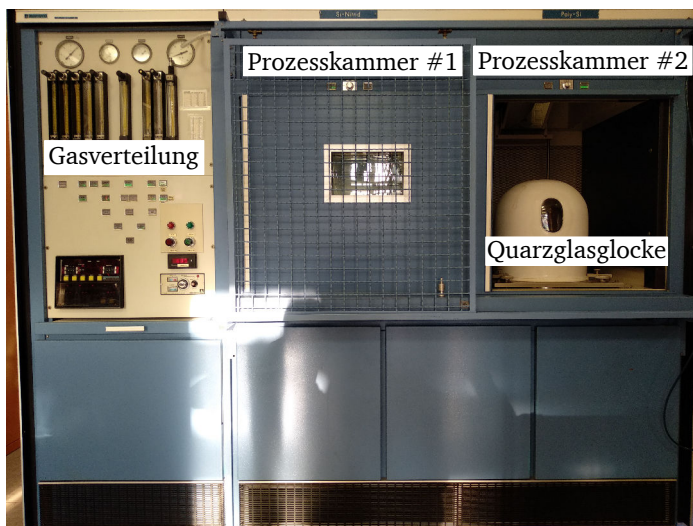


Abb. 1.17.: Prozessablauf der *Lift-Off* Lithographie

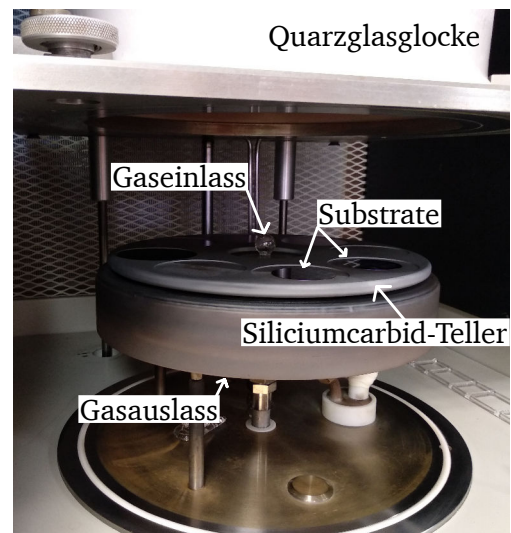
1.3.4 Katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung

Die katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung (CCVD) ist das am *IHTN* verwendete Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren und Graphen [18, 50] und stellt eine Abwandlung der chemischen Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD) dar. Im Falle der CCVD werden auf den Substraten zusätzliche Si-CMOS-kompatible Metallkatalysatoren verwendet, welche entscheidend für die Abscheidung der Kohlenstoffallotrope sind. Der Metallkatalysator bewirkt hierbei eine Absenkung der Reaktionstemperatur und dient durch seine Kristallstruktur als Orientierungshilfe für die Kristallstruktur des Kohlenstoffes [51].

Am *IHTN* wird eine chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD)-Anlage in Form eines sogenannten *Pancake*-Reaktors des Herstellers *Applied Materials* vom Typ *AVM 1200* verwendet. Die Si-Substrate werden, wie in Abb. 1.18b, auf einem Siliciumcarbid (SiC)-Substratteller positioniert. Nachfolgend wird die Prozesskammer, wie in Abb. 1.18a, durch Absenken einer Quarzglasglocke luftdicht verschlossen. Anschließend wird die Prozesskammer durch den Gaseinlass mit reaktionsunfreudigem, inertem Stickstoff (N_2) gespült um Atmosphärendruck, welche ungewünschte chemische Reaktionen erzeugen könnten, zu verdrängen. Daraufhin wird der SiC-Substratteller mit den Substraten induktiv auf eine Prozesstemperatur zwischen $650^\circ\text{C} \approx 923\text{ K}$ und $1300^\circ\text{C} \approx 1573\text{ K}$ aufgeheizt. Die Kontrolle der Prozesstemperatur erfolgt durch ein Pyrometer. Nach Erreichen der Prozesstemperatur werden die Prozessgase in die



(a) Gesamtansicht der *Applied Materials AVM1200* mit geschlossener Quarzglasglocke



(b) Geöffneter *Pancake*-Reaktor mit Substraten auf Siliciumcarbid-Substratteller

Abb. 1.18.: *Applied Materials AVM1200* Atmosphärendruck-Gasphasenabscheidungsanlage für die Herstellung von Silicium-basierten Schichten und Kohlenstoffallotropen via katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung

Prozesskammer eingelassen. An Prozesskammer #1 für die Herstellung von auf Si basierenden Schichten stehen als Prozessgase 2 % Monosilan (SiH_4) in Wasserstoff (H_2), Ammoniak (NH_3) und 2 % Monophosphan (PH_3) in H_2 zur Verfügung, wohingegen an Prozesskammer #2 für die Herstellung von Kohlenstoffmaterialien Methan (CH_4) und H_2 angeschlossen sind. Zusätzlich ist an beiden Kammern N_2 verfügbar.

Der Prozessablauf der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) gliedert sich dabei vereinfacht dargestellt in die folgenden Schritte [46, Kap. 6]:

1. Antransport der Gasreaktanten an die Substratoberfläche
2. Adsorption und Diffusion der Gasreaktanten auf der Substratoberfläche
3. Oberflächenkatalysierte Reaktion der Gasreaktanten
4. Desorption der Beiprodukte der Reaktion von der Gasoberfläche
5. Abtransport der Beiprodukte der Reaktion

Eine Reaktion der Gasreaktanten abseits der Substratoberfläche ist in der Regel ungewünscht, da dies zu porösem Schichtwachstum führt. Die Abkühlung der Substrate erfolgt bei den am *IHTN* verwendeten Prozessen erneut in N_2 -Atmosphäre.

Bei der CCVD für die Herstellung der Kohlenstoffallotrope ergibt sich nach der oberflächenkatalysierten Aufspaltung des CH_4 in Kohlenstoff (C) und H_2 ein zusätzlicher Prozessschritt. Hierbei erfolgt eine Eindiffusion des Kohlenstoffes in das Nickel [52], wobei die Löslichkeitsgrenze des Nickels auf Grund der Temperatur erhöht ist [53]. In der Abkühlphase des CCVD-Prozesses sinkt die Löslichkeitsgrenze von Kohlenstoff im Nickel, wodurch der Kohlenstoff aus dem Nickel ausgestoßen wird und zusätzlich zur Bildung der Kohlenstoffallotrope zur Verfügung steht [52].

1.4 Analytik

Insbesondere zum Zwecke der Materialcharakterisierung des nanokristallinen Graphen, sowie der Prozesskontrolle, wurden verschiedene analytische Verfahren verwendet, welche im Folgenden erläutert werden.

1.4.1 Elektrische Charakterisierung

Im Zuge der elektrischen Charakterisierung der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren werden die Wafer auf dem Probenhalter (*Chuck*) eines halbautomatischen Wafertestsystems fixiert. Durch die Positionierung des *Chucks* in der Ebene können sodann die einzelnen Bauelemente auf dem Wafer angefahren werden. Die elektrische Kontaktierung der oberseitigen

Kontaktflächen der Bauelemente erfolgt sodann durch elektrisch leitfähige Messnadeln, welche mit den Quellen- und Messeinheiten (SMUs, engl. *source measure units*) des Halbleiter-Parameteranalysators verbunden sind. Der unterseitige Si-Backgate-Kontakt wird hingegen durch eine mit dem *Chuck* verbundene SMU realisiert. Mit Hilfe der SMUs ist es möglich computergesteuert Strom-Spannungs-Kennlinien aufzunehmen, wobei jede einzelne SMU als Strom- oder Spannungsquelle programmiert und zeitgleich als Ampere- und Voltmeter verwendet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Messaufbauten verwendet:

- Ein atmosphärischer Messaufbau bestehend aus einem Wafertestsystem vom Typ *Rucker & Kolls 681A* und einem Halbleiter-Parameteranalysator *Keithley SCS4200* (siehe Abb. 1.19)
- Ein Vakuum Messaufbau bestehend aus einem selbstkonstruierten Wafertestsystem und einem Halbleiter-Parameteranalysator *Hewlett Packard 4156A* (vgl. Sektion 5.1)

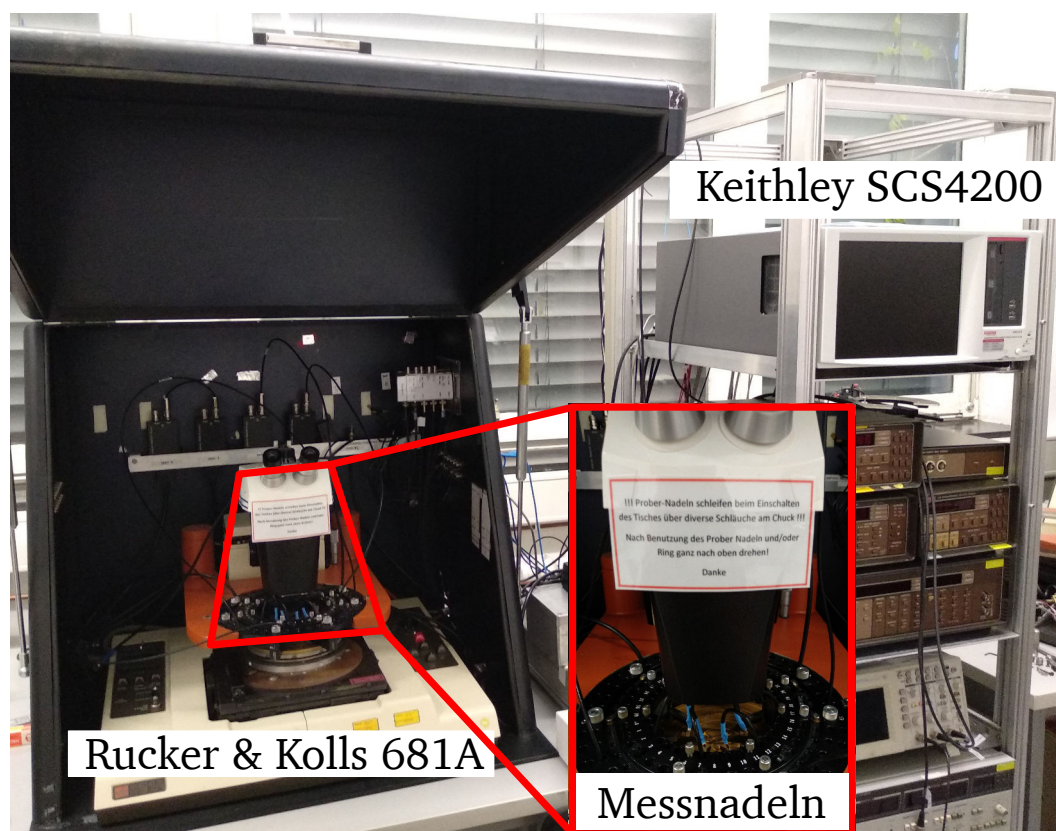


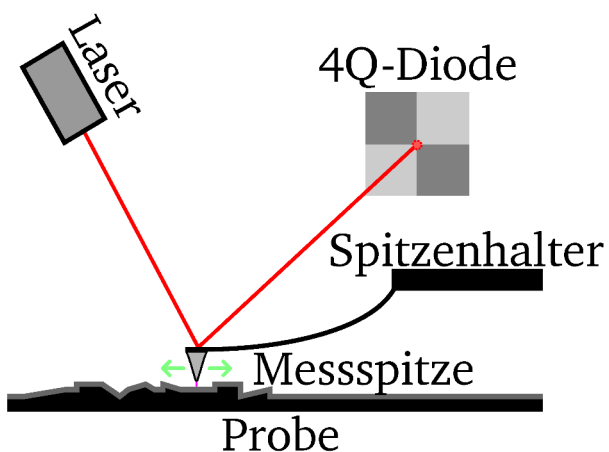
Abb. 1.19.: Atmosphärischer Messaufbau bestehend aus halbautomatischem Wafertestsystem *Rucker & Kolls 681A* und Halbleiter-Parameteranalysator *Keithley SCS4200*

1.4.2 Rasterkraftmikroskopie

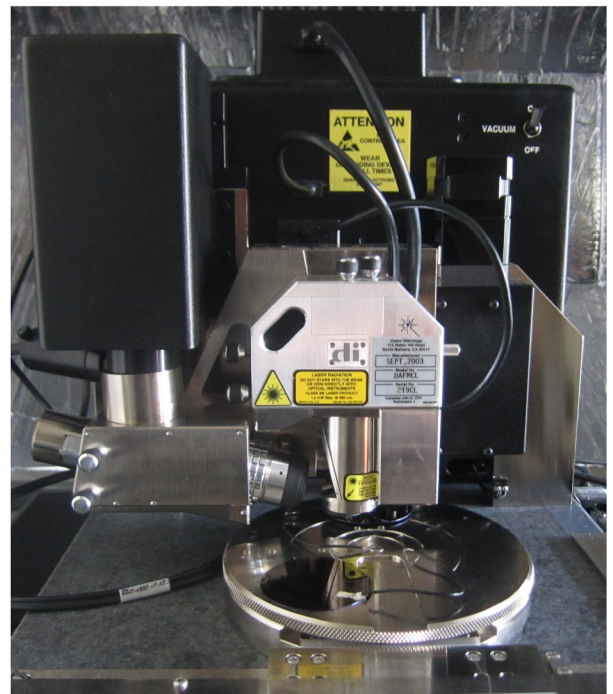
1.4.2 Rasterkraftmikroskopie

Topologische, mechanische und elektrische Oberflächenuntersuchungen werden in dieser Arbeit durch Applikation der Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt. Das grundsätzliche Messprinzip der topologischen Messungen beruht dabei auf der Abtastung einer Oberfläche durch eine sehr feine Nadelspitze wie in Abb. 1.20 dargestellt. Durch attraktive und repulsive Kräfte wird diese Nadel von der Oberfläche angezogen oder abgestoßen, wodurch eine Auslenkung derselben stattfindet. Diese Auslenkung der Nadelspitze bewirkt eine Ablenkung eines auf die Nadel fokussierten Laserstrahls, welche im Falle des verwendeten *Veeco Dimension 3100* Messsystems durch eine 4-Quadrantendiode detektiert werden kann. Dies ermöglicht die Feststellung geringster Höhenunterschiede bis in den Subnanometerbereich [54]. Die Rasterkraftmikroskopie wird in drei Betriebsmodi unterschieden, welche sich im Abstand der Nadelspitze von der Probenoberfläche unterscheiden, wobei der Nicht-Kontakt-Modus in dieser Arbeit keine Anwendung findet [55]:

- Kontakt-Modus
- Intermittierender Modus
- Nicht-Kontakt-Modus



(a) Schematische Darstellung des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskop



(b) Messkopf des *Veeco Dimension 3100*

Abb. 1.20.: Darstellung des schematischen Messprinzips eines Rasterkraftmikroskop und des verwendeten *Veeco Dimension 3100*

Kontakt-Modus

In Kontakt-Modus befindet sich die Nadelspitze im dauerhaften Kontakt mit der zu untersuchenden Oberfläche. Hierbei entstehen mechanische Kräfte im Bereich von 10^{-11} N bis 10^{-7} N, welche zu Schäden an der Probenoberfläche führen können. Die maximal applizierbare Kraft, um eine Beschädigung der Probenoberfläche zu vermeiden, kann durch geeignete Messungen ermittelt werden. Um eine Beschädigung zu verhindern, werden im Kontakt-Modus bevorzugt weiche Nadelspitzen mit geringer Federkonstante verwendet, welche wiederum anfälliger für Abnutzungseffekte oder auch Oberflächenkontaminationen sind. Insbesondere in atmosphärischer Umgebung reduzieren Wasserabsorbate auf der Probenoberfläche die erreichbare Auflösung [55].

Im Kontakt-Modus besteht die zusätzliche Möglichkeit, durch Verwendung einer elektrisch leitfähigen Messspitze eine elektrische Spannung zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche anzulegen. Hierdurch ist eine orts aufgelöste Analyse der elektrischen Leitfähigkeit mit einer Auflösung von wenigen Nanometern möglich. Diese Methode wird auch Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie (CS-AFM) genannt.

Intermittierender Modus

Im intermittierenden Modus wird die Nadelspitze durch einen Piezoaktor zu einer Schwingung angeregt und in geringfügiger Distanz zu der Probenoberfläche bewegt. Durch die an der Probenoberfläche auftretenden Kräfte ergibt sich eine Änderung der Amplitude der Schwingung und auch der Schwingungsfrequenz, woraus die Informationen über die Oberfläche abgeleitet werden können [56]. Zusätzlich ergibt sich aus der Oszillation eine periodische Berührung der Oberfläche der Probe, wodurch eine direkte Höheninformation gewonnen wird. Der intermittierende Modus bietet hierdurch im Vergleich zum Kontakt-Modus eine geringere mechanische Belastung sowohl für die Probe als auch für die Messspitze. Die Auflösung im intermittierenden Modus ist geringer als im einfachen Kontakt-Modus, jedoch besser als beim Nicht-Kontakt-Modus. Der intermittierende Modus wird in dieser Arbeit für einfache topologische Messungen verwendet.

Nicht-Kontakt-Modus

Im Nicht-Kontakt-Modus befindet sich die Probe in keinem Kontakt mit der Messspitze. Diese wird hierzu, wie auch im intermittierenden Modus, zu einer Schwingung angeregt, wobei Amplitude und Schwingungsfrequenz erneut den an der Probenoberfläche auftretenden Kräften unterliegen. Um einen Kontakt der Nadelspitze mit der Probe zu verhindern, muss die Schwingung entsprechend stark geregelt werden, weswegen dieser Betriebsmodus am kompliziertesten ist. Die Auflösung des Nicht-Kontakt-Modus ist am geringsten, ermöglicht jedoch die Messung

von extrem weichen Proben. Des Weiteren können bei geeigneten Bedingungen auch Elektronenaustrittsarbeiten oder magnetische Kräfte vermessen werden [56].

1.4.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie beschreibt die Untersuchung der in einem Materialsystem auftretenden Molekülrotationen und -schwingungen unter Ausnutzung des Effektes der Raman-Streuung und ist ein etabliertes Verfahren zur Untersuchung von Kohlenstoffallotropen. Diese beschreibt die inelastische Streuung von Strahlung an einem Molekül, wodurch dieses in einen anderen Schwingungszustand mit einem höheren Energieniveau angeregt wird [57]. Die zur Anregung notwendige Energie wird hierbei von der gestreuten Strahlung bereitgestellt, wodurch diese an Energie verliert. Dieser Effekt nennt sich auch Stokes-Streuung. Vornehmlich bei höheren Temperaturen kann auch Anti-Stokes-Streuung auftreten; dies entspricht dem gegensätzlichen Effekt, wobei ein Molekül einen energetisch niedrigeren Schwingungszustand einnimmt, während die Energie der gestreuten Strahlung steigt [58]. In Abb. 1.21 sind die Raman-Streuprozesse noch einmal veranschaulicht. Aus dem Energieunterschied zwischen einfallender und Raman gestreuter Strahlung kann auf charakteristische Rotations- und Schwingungszustände der Moleküle innerhalb eines Materialsystems geschlossen werden. In der Praxis benötigt es zur Erzeugung ausreichend hoher Intensitäten an Raman gestreuter Strahlung sehr starke Eingangsintensitäten [59]. Diese können jedoch heutzutage sehr einfach durch einen monochromatischen Laser, d.h. mit einer einzelnen Strahlungsenergie, erzeugt werden.

Phononendispersionsrelation von Graphen

Die energetischen Anregungszustände der charakteristischen Rotations- und Schwingungszustände nennt man auch Phononen [26]. Aus diesem Grunde ist es für das Verständnis der Raman-Spektren nötig, die Phononendispersionrelation von Graphen zu betrachten. Da die Einheitszelle von Graphen aus zwei Kohlenstoffatomen besteht, existieren sowohl drei akustische

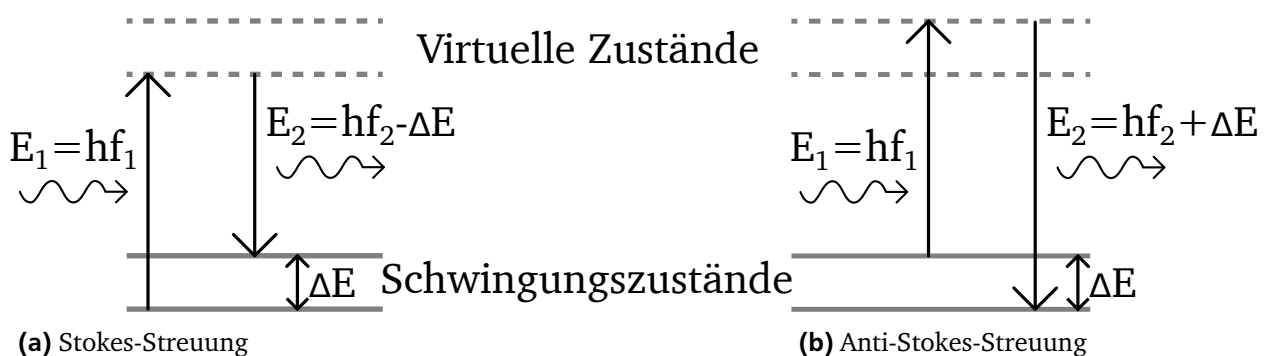


Abb. 1.21.: Schematische Energiediagramme der Raman-Streuprozesse

als auch drei optische Phononendispersionszweige, wie in Abb. 1.22 dargestellt. Die Dispersionszweige werden dabei erneut in Abhängigkeit der Schwingungsrichtung in folgende Pärchen von jeweils einem akustischen (A) sowie optischen (O) Phononenzweig unterteilt [60]:

- Schwingungen senkrecht zur Graphenebene (oT)
- Schwingungen parallel zur Graphenebene, aber senkrecht (transversal) zur C-C Achse der Kohlenstoffatome der Einheitszelle (iT)
- Schwingungen parallel zur Graphenebene und parallel (longitudinal) zur C-C Achse der Kohlenstoffatome der Einheitszelle (iL)

Eine Übersicht über die wichtigsten Raman-Streuprozesse in Graphen, welche zu den Raman-Spektren in Abb. 1.23 führen, findet sich in Abb. 1.24. Eine vollständige Übersicht der Streuprozesse in Graphen findet sich in Quellen [60–63]. Allen Prozessen gemeinsam ist, dass durch die einfallende Strahlung ein Elektron-Loch-Paar gebildet wird, welches nach Interaktion mit einem oder mehreren Phononen erneut rekombiniert, um die Strahlung mit einer veränderten Energie zu emittieren. Weiterhin gilt für alle Raman-Streuprozesse, dass der Kristallimpuls gewahrt bleibt [63].

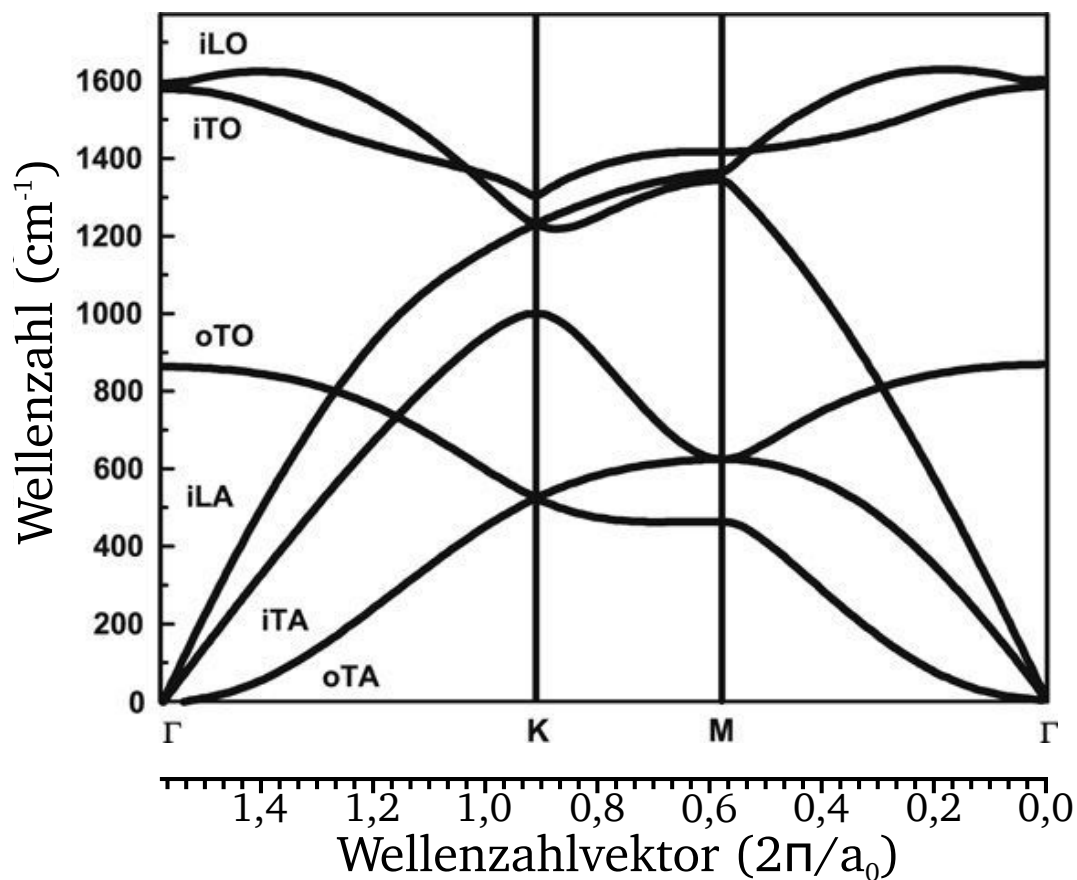


Abb. 1.22.: Übersetzte und nach [63] modifizierte Phononendispersionsrelation von Graphen nach [60]

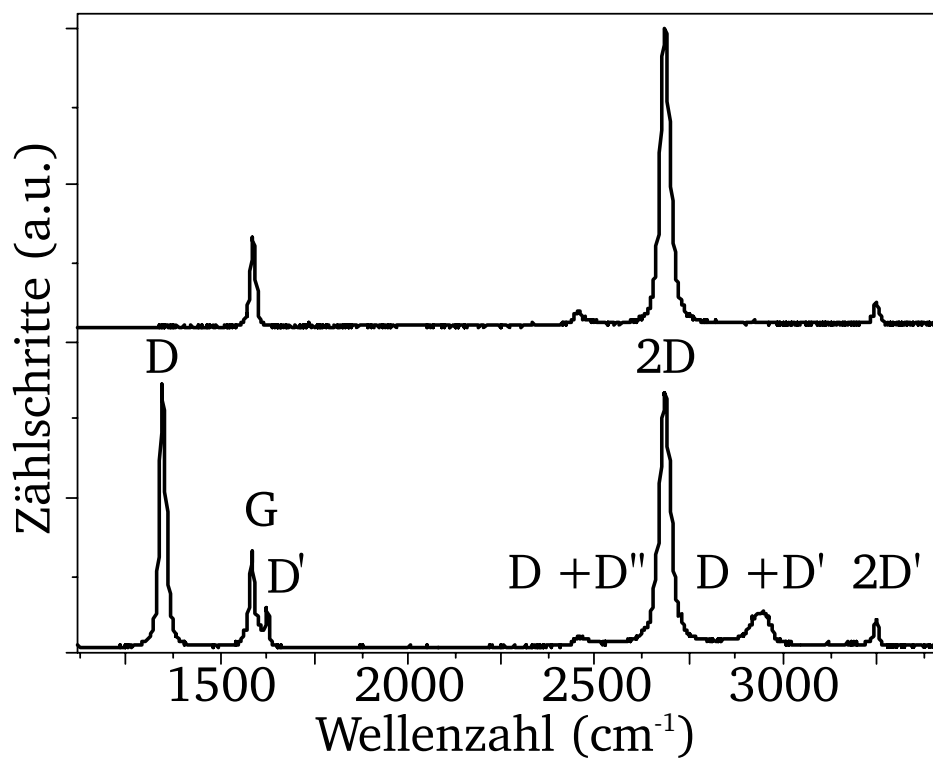


Abb. 1.23.: Raman-Spektren von defektfreiem Graphen (oben), sowie Graphen mit Kristalldefekten (unten), übersetzt aus [63]

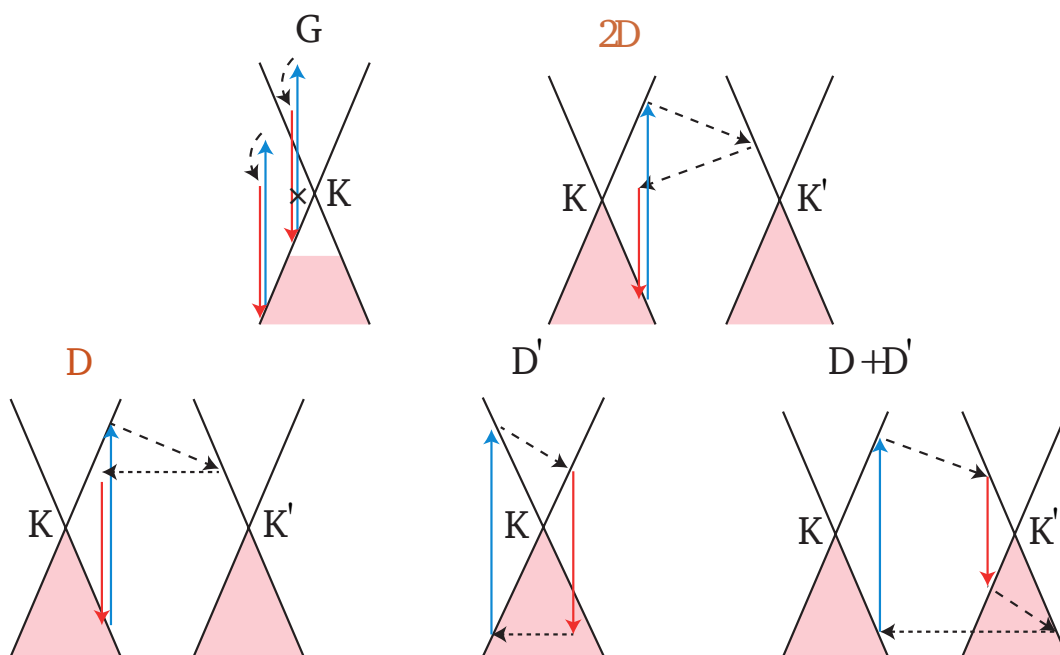


Abb. 1.24.: Raman-Streuprozesse in Graphen [63]

Intrinsische Raman-Streuprozesse in Graphen

Die obere Hälfte von Abb. 1.23 zeigt das Raman-Spektrum von einer defektfreien Monolage Graphen, gemessen mit einer Laserenergie von 2,41 eV ($\equiv 514\text{ nm}$). Die zwei dominanten Signaturen in diesem Spektrum sind die Maxima des G-Peaks ($\approx 1580\text{ cm}^{-1}$) und des 2D-Peaks ($\approx 2685\text{ cm}^{-1}$). Bei dem G-Peak handelt es sich um eine Raman-Streuung erster Ordnung. Das durch Elektron-Loch-Paar-Bildung entstandene Elektron wird in diesem Falle durch ein optisches Phonon gestreut. Dieses optische Phonon besitzt eine Schwingung parallel zur Graphenebene, aber transversal respektive longitudinal zur C-C Achse der Kohlenstoffatome der Einheitszelle (iTO/iLO). Zur Wahrung des Kristallimpulses muss das iTO/iLO Phonon einen Kristallimpuls von $q \approx 0$ besitzen. Dies entspricht Phononen um den Γ -Punkt der Phononendispersionsrelation von Graphen (Abb. 1.22) [63].

Bei dem 2D-Peak hingegen handelt es sich um einen doppelresonanten Raman-Streuprozess. In diesem Falle wird das Elektron durch zwei Phononen mit Kristallimpuls $+q \approx +K$ und anschließend $-q \approx -K$ gestreut. Die Phononen bei dieser Streuung entstammen dabei der Region um den K-Punkt der Dispersionsrelation [61].

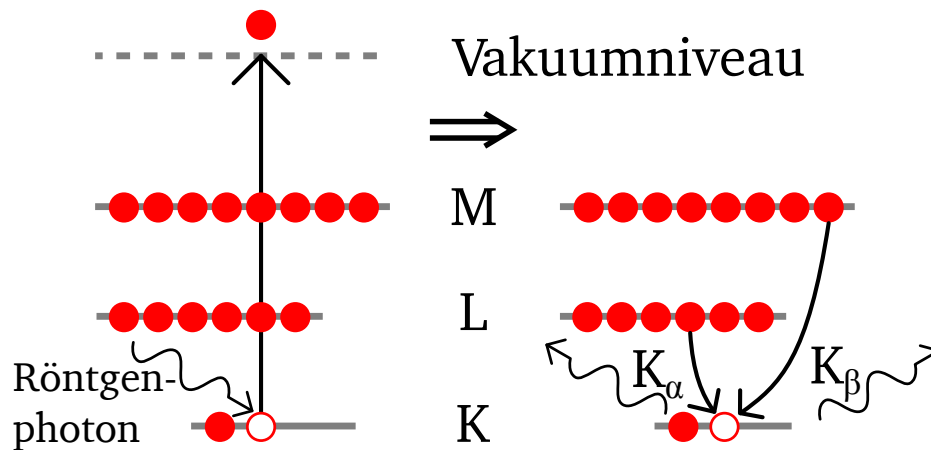
Defekt-basierte Raman-Streuprozesse in Graphen

Die untere Hälfte von Abb. 1.23 zeigt das Raman-Spektrum einer Monolage Graphen mit Kristalldefekten. In diesem Falle kann die Kristallimpulserhaltung durch einen weiteren elastischen Streuprozess des Elektrons mit einem Defekt aufrechterhalten werden [63]. Hierdurch entstehen u.a. der D-Peak ($\approx 1350\text{ cm}^{-1}$), D'-Peak ($\approx 1620\text{ cm}^{-1}$) und D+D'-Peak ($\approx 2950\text{ cm}^{-1}$). Bei dem D-Peak wird das Elektron analog zur Streuung des 2D-Peaks mit einem Phonon aus der Region des K-Punktes gestreut. Es erfolgt jedoch keine weitere Streuung durch ein Phonon mit gegensätzlichem Impuls sondern durch einen Defekt [62]. Eine einzelne Defektstreuung tritt auch im Falle des D'-Peaks auf, bei welchem das Elektron vorab durch ein Phonon mit einem geringen Kristallimpuls $q > 0$ aus Nähe des Γ -Punktes gestreut wird [63]. Der D+D'-Peak entsteht durch die Streuung an der Kombination der Phononen des D- und D'-Peaks, wobei am Ende ebenfalls eine Defektstreuung auftritt.

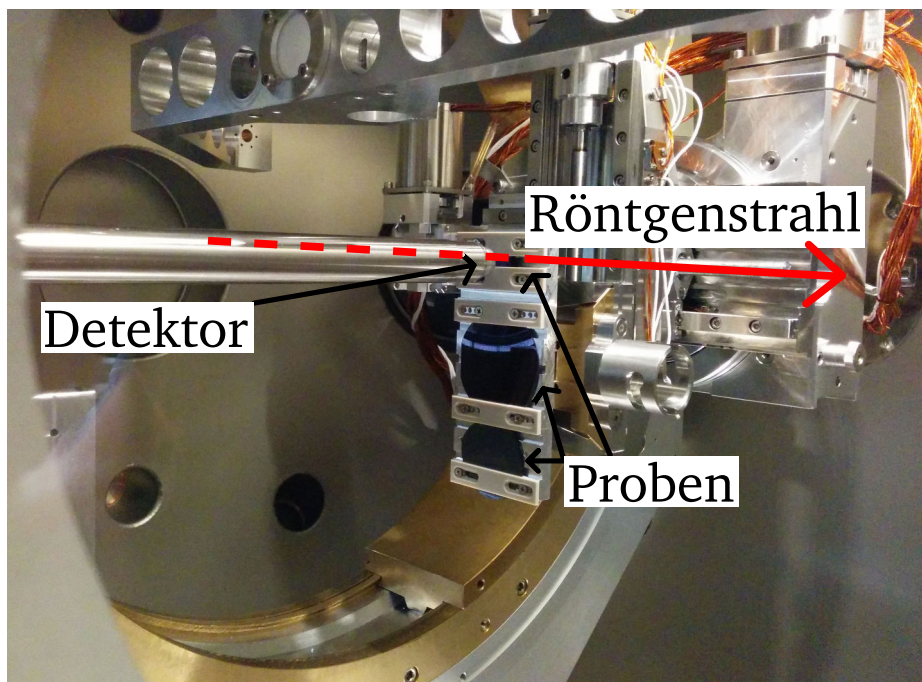
1.4.4 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Durch Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) kann die intra-molekulare Bindungsstruktur einer einzelnen Atomsorte, bspw. von Kohlenstoff, untersucht werden. Hierdurch ist es möglich, die Präsenz von verschiedenen Bindungstypen in einem Dünnschichtmaterial aufzulösen, sodass u.a. die Hybridisierung des Kohlenstoffes analysiert werden kann. Des Weiteren können Aussagen über die Orientierung der Moleküllagen, sowie Fremdverunreinigungen in einem Material getroffen werden [64]. NEXAFS basiert auf der Analyse der Absorption von

weicher Röntgenstrahlung im Bereich von 50-2500 eV. Die Erzeugung dieser durchstimmbaren monochromatischen Röntgenstrahlung ist die größte Herausforderung von NEXAFS Messungen und erfolgt durch einen Undulator. In diesem werden beschleunigte Elektronen durch ein Magnetfeld sinusförmig abgelenkt, wobei die Röntgenstrahlung durch Abbremsung der Elektronen in den Kurven entsteht. Diese wird im Anschluss unter einem beliebigen Winkel auf die Probe geleitet. Ist die Energie der Strahlung genügend hoch, so kann hierdurch ein kernnahes Elektron gelöst werden, welches in ein anderweitiges Bindungsortital oder als Photoelektron ins Vakuumniveau befördert wird. Das auf diese Weise erzeugte kernnahe Elektronenloch rekombiniert nach kurzer Zeit erneut mit einem Elektron aus ein höheren Schale, wie in Abb. 1.25a dargestellt. Bei dieser Rekombination entsteht ein Fluoreszenzphoton, welches detektiert werden kann [64,65]. Im Vergleich zu der klassischen Röntgenphotoelektronenspektroskopie, welche die Energie der aus dem Material gelösten Photoelektronen misst, können beim NEXAFS durch Detektion der bei der Rekombination entstehenden Sekundärstrahlung auch die Energien von unbesetzten Bindungszuständen analysiert werden [64]. Im Falle von Kohlenstoff wird vom K-Kanten NEXAFS gesprochen, weil die herausgeschlagenen Elektronen aus den 1s-Orbitalen der innersten K-Schale stammen. Wird das Elektronenloch durch ein Elektron aus der L-Schale (M-Schale) gefüllt so ergibt sich ein K_{α} -Fluoreszenzphoton (K_{β} -Fluoreszenzphoton). In Kohlenstoff ist das Anregen der 1s-Elektronen erst ab einer Energie der Röntgenphotonen von ≈ 285 eV möglich, weswegen die NEXAFS-Messung für die Kohlenstoff K-Kante im Bereich von 275-300 eV durchgeführt wird. Bei einer Anregung eines Elektrons in ein π - bzw. σ -bindendes Orbital wird entsprechend von einer π^* respektive σ^* Resonanz gesprochen [64]. Die NEXAFS-Messungen wurden bei der *Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB)* am Elektronenspeicherring *BESSY II* in Berlin durchgeführt.



(a) Veranschaulichung des Prinzips der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie durch Erzeugung eines kernnahen Elektronenlochs durch die Absorption von Röntgenstrahlung und anschließender Rekombination mit einem Elektron zur Erzeugung eines Fluoreszenzphotons. Nach [65]



(b) Messkammer von der PTB für NEXAFS-Messungen am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin. Beschriftung nach [66]

Abb. 1.25.: Veranschaulichung des Prinzips der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie und der Messkammer am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin

2 Optimierung des Wachstums von *in situ* CCVD Graphen

Die Detektion von Gasen mit Hilfe von Halbleiter-Gassensoren beruht u.a. auf der Interaktion der Gasmoleküle mit der aktiven Oberfläche des Sensormaterials [67], wie auch in Abschnitt 1.2.3 beschrieben. Um eine möglichst hohe Sensitivität der hergestellten *in situ* Graphen Gassensoren zu erzielen, wurde entsprechend eine Vergrößerung der Kanallänge der Bauelemente angestrebt, um die laterale Ausdehnung und somit auch aktive Fläche des Graphen zu optimieren. Die Herstellung des Graphen erfolgt dabei *in situ*; dies bedeutet, dass das Graphen direkt an seiner finalen Position hergestellt wird. Ausgehend von dem von P.J. Wessely beschriebenen Basisprozess für Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) [50] wurde der Prozess der katalytisch-chemischen Gasphasenabscheidung (CCVD), durch die eigenständige Evaluation von verschiedenen in der Literatur beschriebenen Ansätzen zur Herstellung von Graphen optimiert. Zu diesem Zwecke wurde zunächst ein neues Lithographie-Maskenlayout mit verschiedenen Teststrukturen entwickelt. Dieses Maskenlayout ermöglicht es *in situ* Graphen Bauelemente mit nominellen Kanallängen (L) bis zu 25 μm elektrisch charakterisieren zu können.

2.1 Lithographie-Maskenlayout T67

Um die Herstellung von *in situ* Graphen für Bauelemente mit größeren nominellen Kanallängen und somit größeren aktiven Flächen durch verschiedene geeignete Teststrukturen zu untersuchen, wurde das neue Lithographie-Maskenlayout mit Namen T67 entwickelt. Das Wachstum des *in situ* Graphen erfolgt dabei lateral ausdehnend auf einem Dielektrikum, wobei das Wachstum an den Metallkatalysatorstützstellen beginnt. Im späteren Verlauf werden die Metallkatalysatorstützstellen zusätzlich als elektrische Kontakte verwendet (vgl. Abb. 2.1).

Das neue Layout besteht aus drei Maskenebenen, welche einer lateralen Isolation durch Grubenätzungen (T67-L1), der Strukturierung der dedizierten Bauelement-spezifischen Metallka-

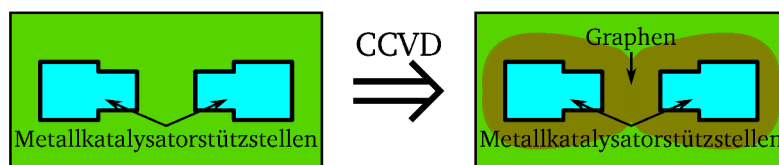


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Bauelementstruktur

talysatorstützstellen (T67-L2), sowie einer zusätzlichen, optional durchführbaren zweiten Kontaktmetallisierung (T67-L3) dienen. Im Verlauf der Prozessentwicklung stellte sich die laterale Isolation durch Grubenätzungen mit Maske T67-L1 als unnötig heraus, weswegen diese nicht im Detail beschrieben wird.

- T67-L1 Laterale Bauelementisolation und primäre Justagemarken
- T67-L2 Dedizierte Bauelement-spezifische Katalysatorstrukturen
- T67-L3 Zusätzliche zweite Kontaktmetallisierung (Sekundäre Kontaktmetallisierung)

Die Justage der Maskenebene auf die Strukturebene des Wafers ist durch Vernier-Justagemarken (vgl. Abb. 2.2a) möglich. Die Justage erfolgt hierbei durch Ausrichtung der schematisch in rot dargestellten Struktur der Maskenebene auf die zuvor in den Wafer übertragene Struktur der Strukturebene, welche schematisch in schwarz dargestellt ist. Um bei der Justage einen möglichst optimalen optischen Kontrast zu erzielen, ist eine Justage als Loch- und Stegmaske vorgesehen.

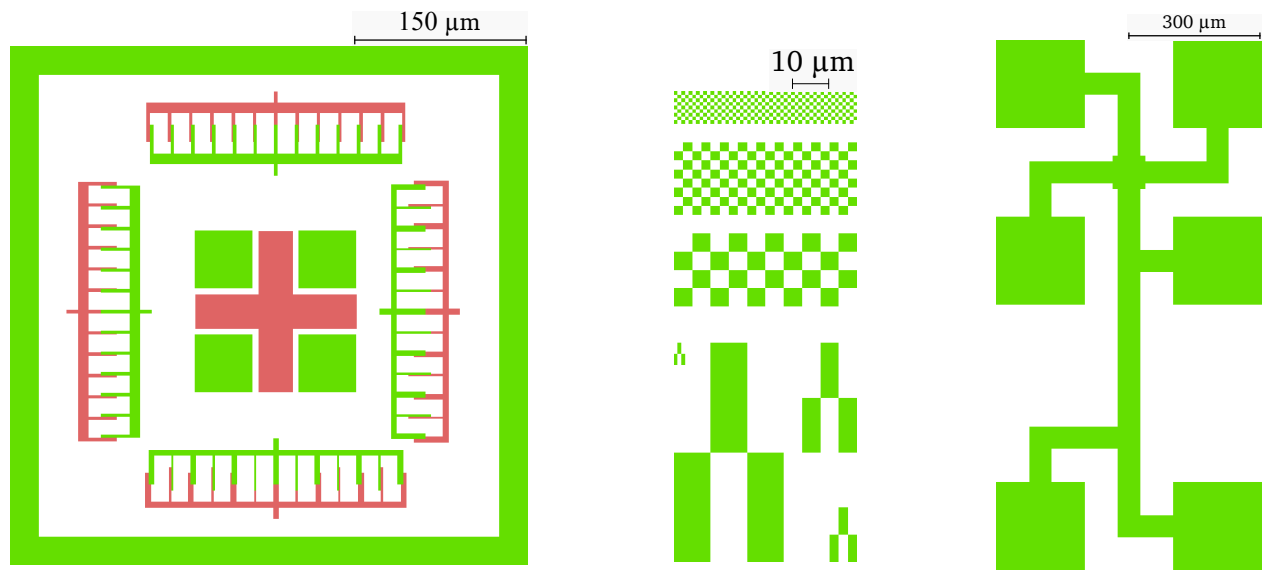
Zur Evaluation der Qualität der lithographischen Belichtung bei der Strukturübertragung existieren weiterhin Prozesskontrollstrukturen wie bspw. *Stimmgabeln* (vgl. Abb. 2.2b); bei dieser Struktur sind die einzelnen Balken nach der Lithographie idealerweise nur punktuell an den jeweiligen Ecken miteinander verbunden. Des Weiteren existieren in den Metallebenen des Layouts sogenannte *Cross-Bridge*-Widerstände (vgl. Abb. 2.2c) [68] zur Kontrolle der elektrischen Eigenschaften der Metallschichten, sowie Punktkontaktflächen zur Untersuchung der dielektrischen Qualität des rückseitigen *Gate*-Dielektrikums.

T67-L2

Maskenebene T67-L2 ist eine Stegmaske, welche für die Strukturierung der dedizierten Metallkatalysatorstrukturen durch einen *Lift-Off* mit dem Umkehrlack AZ[®] 5214 E konzipiert wurde. Des Weiteren ist jedoch auch eine Strukturübertragung mit einem Positivlack und anschließender Ätzung möglich. Die wichtigsten in dieser Arbeit verwendeten Strukturen stellen dabei die Transistoren mit T-Kontaktflächen dar, welche in nominellen Weiten von 5 µm bis 100 µm und nominellen Längen von 1 µm bis 25 µm auf dem Layout vorhanden sind. Eine Darstellung eines kompletten Messfeldes von GFETs mit T-Kontaktflächen findet sich in Abb. 2.3.

T67-L3

Maskenebene T67-L3 ist ebenfalls als Stegmaske für die Strukturierung durch *Lift-Off* mit dem Umkehrlack AZ[®] 5214 E konzipiert. Die Maskenebene beinhaltet eine zusätzliche, optional durchführbare zweite Kontaktmetallisierung zur Reduktion der Kontaktwiderstände zu dem nanokristallinen Graphen (nG). Im Verhältnis zu den Metallkatalysatorstützstellen wurden bei der



(a) Vernier-Justagemarken

(b) Stimmgabeln
und weitere
Auflösungs-
Teststrukturen

(c) Cross-Bridge-
Widerstand

Abb. 2.2.: Globale Teststrukturen

sekundären Kontaktmetallisierung Kontaktflächen mit größeren als auch kleineren Abmessungen vorgesehen. Hierdurch wird ein Überlapp auf das Graphen erzielt respektive verhindert. Die Prozessierung der sekundären Kontaktmetallisierung erwies sich während der Lithographie durch eine Ablösung des nG vom Dielektrikum als problematisch. Aus diesem Grunde wurde bei den untersuchten Bauelementen keine zusätzliche zweite Kontaktmetallisierung vorgenommen.

2.2 Basisprozess zur Herstellung von Graphen-Feldeffekttransistoren

Der von P.J. Wessely entwickelte Basisprozess für die Herstellung von GFETs wird am *Institut für Halbleitertechnik und Nanoelektronik (IHTN)* auf einer 2" Silicium-CMOS-Prozesslinie durchgeführt [50]. Diese Prozesslinie wurde jedoch um den CCVD-Prozess für das *in situ* Graphen ergänzt. Der nachfolgend beschriebene Basisprozess stellte die Ausgangssituation für die weitergehenden Optimierungsmaßnahmen dar.

Für die Herstellung der *in situ* GFETs werden zu Beginn konventionelle hoch p-dotierte ($p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) Silicium (Si)-Substrate gereinigt, um anschließend ein vollflächiges, rückseitiges *Gate*-Dielektrikum herzustellen. Im Basisprozess nach P.J. Wessely wird hierfür durch die trockene thermische Oxidation von Si ein qualitativ hochwertiges Siliciumdioxid (SiO_2) hergestellt [50]. Für einen besseren elektrischen *Backgate*-Kontakt wird die Unterseite des Si-Wafers durch eine nasschemische Behandlung mit Flusssäure (HF) vom SiO_2 befreit (vgl. Abb. 2.4a).

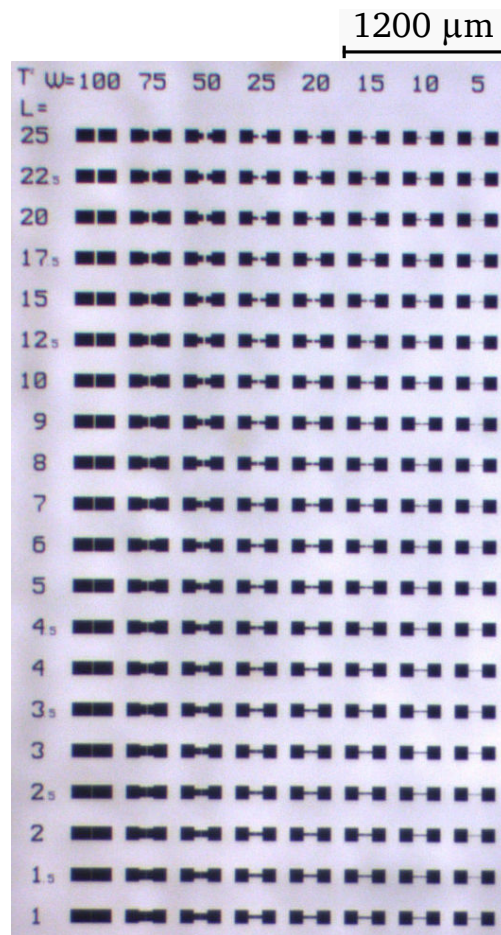


Abb. 2.3.: Lichtmikroskopische Aufnahme der T-Kontaktflächen der Transistoren auf dem Maskenlayout T67-L2

Daraufhin wird ein *Lift-Off* Photolacksystem durch Schleuderbeschichtung aufgebracht und mit Hilfe der UV-Lithographie strukturiert, wodurch nach der Entwicklung Öffnungen im Photolack entstehen (siehe Abb. 2.4b). Im nachfolgenden Prozessschritt wird durch Elektronenstrahlverdampfung der Metallkatalysator, bestehend aus zwei nacheinander abgeschiedenen Schichten von je 10 nm Aluminium (Al) und Nickel (Ni), hergestellt (vgl. Abb. 2.4c). Im Anschluss wird der *Lift-Off* Photolack in einem Lösemittelbad aufgelöst, wodurch die Metallschicht auf dem *Lift-Off* Photolacksystem abgehoben wird und nur das Metall in den Lacköffnungen auf der Waferoberfläche verbleibt (siehe. Abb. 2.4d). Nach der Strukturierung des Katalysators erfolgt das Wachstum des Graphen durch die katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung (CCVD). Hierfür werden zunächst die präparierten Substrate in den Reaktor der chemischen Gasphasenabscheidungsanlage eingeschleust und 10 Minuten lang mit inertem Stickstoffgas gespült, um atmosphärische Gase wie bspw. Sauerstoff (O_2) oder auch Wasserdampf ($H_2O_{(g)}$) zu verdrängen. Anschließend wird der Reaktor auf die Wachstumstemperatur von $900^\circ C \approx 1173 K$ aufgeheizt, bei welcher der Metallkatalysator für fünf Minuten ausgeheizt wird. Unter diesen Bedingungen bilden sich an den Rändern der Metallkatalysatorgebiete Ni-Nanocluster, welche durch die chemische Reaktion zwischen Al, Ni und SiO_2 -Untergrund (vgl. Abb. 2.4e) hervorgerufen werden. Unter Zugabe von Methan und Wasserstoff wächst daraufgehend während

der chemischen Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck (APCVD) das Graphen ausgehend von den Ni-Nanoclustern lateral auf die Oberfläche des SiO_2 . Nach dem zehnminütigen Wachstumsprozess wird die Heizung des Reaktors abgeschaltet und die Prozesskammer wird erneut mit inertem Stickstoff gespült. Nach einer Abkühlphase von etwa 20 Minuten werden die Proben aus dem CVD-Reaktor entnommen. Eine schematische Darstellung eines fertigen GFET findet sich in Darstellung 2.4f.

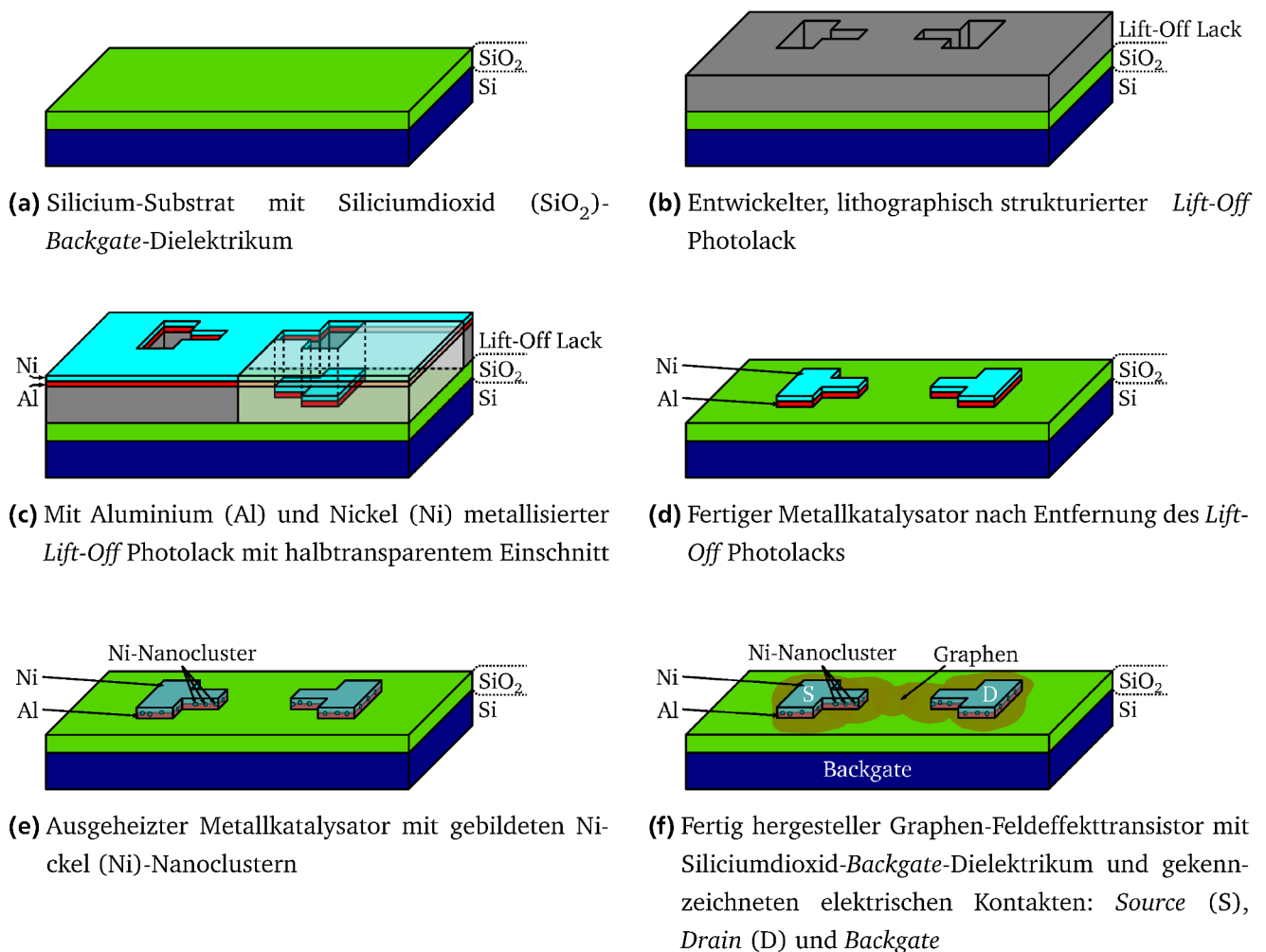


Abb. 2.4.: Schematischer Verlauf des Basisprozess zur Herstellung von Graphen-Feldeffekttransistoren

2.3 Versuchsreihen zur Optimierung des Längenwachstums von *in situ* CCVD Graphen

Nachfolgend werden die mit dem eingangs beschriebenen Maskenlayout T67 durchgeführten Versuchsreihen behandelt. Zielsetzung der Versuchsreihen ist eine Optimierung des lateralen Wachstums des *in situ* Graphen auf dem rückseitigen Dielektrikum, insbesondere in Betracht einer anschließenden Verwendung als Gassensor. Basierend auf Literaturbeschreibungen des Wachstums von Graphen auf Metallkatalysatoroberflächen wurde bei der Optimierung des *in situ* Graphen auf alternative Dielektrika, Kristallisationskeime, sowie zusätzliche Feststoff-Kohlenstoffquellen beim CCVD-Wachstum gesetzt. Eine schematische Darstellung der Prozessverläufe der unterschiedlichen durchgeführten Versuchsreihen kann in Anhang B gefunden werden.

2.3.1 Verwendung eines alternativen Siliciumnitrid-Dielektrikums

Eine ohne Metallkatalysator auskommende APCVD-Herstellungsmethode für qualitativ hochwertige Graphenschichten auf Siliciumnitrid (Si_3N_4) wird von Jianyi Chen et al. beschrieben [69]. Diese Methode benötigt jedoch Prozesstemperaturen von $\approx 1150^\circ\text{C} \approx 1423\text{ K}$. Dementsprechend wurde versucht, durch Verwendung eines via APCVD hergestellten Si_3N_4 -Dielektrikums an Stelle des rückseitigen thermischen SiO_2 eine Verbesserung des *in situ* Graphen zu erzielen. Gleichzeitig sollte durch Verwendung des bekannten Metallkatalysators aus 10 nm Al und 10 nm Ni die geringere Prozesstemperatur von $900^\circ\text{C} \approx 1173\text{ K}$ beibehalten werden. Zu diesem Zwecke wurde entsprechend ein Si_3N_4 mit einer Schichtdicke von etwa 50 nm hergestellt. Im Anschluss wurde der Prozess analog zu Abschnitt 2.2 durchgeführt.

Durch die nachfolgende Prozessierung nach Abschnitt 2.2 konnten ebenfalls funktionale Bauelemente erzielt werden. Nichtsdestotrotz konnten keine verbesserten Eigenschaften der Bauelemente festgestellt werden. Dem entgegen wurden jedoch höhere *Backgate*-Leckströme I_{BG} gefunden. Diesbezüglich wäre entsprechend eine höhere Schichtdicke des Si_3N_4 notwendig, was jedoch auf Grund der zu Si unterschiedlichen thermischen Ausdehnung mechanische Spannungen hervorrufen würde. Alternativ wäre auch eine Optimierung des Si_3N_4 -Herstellungsprozesses möglich gewesen. Auf Grund der ungewissen Erfolgsaussichten wurde die Optimierung des *in situ* CCVD-Prozesses einzig durch ein alternatives Dielektrikum zunächst ausgesetzt.

2.3.2 Graphen Nanopartikel

Eine zweite Versuchsreihe zur Verbesserung des Graphen Wachstums wurde mit Graphen-Nanopartikeln (GNP) durchgeführt. In diesem Falle sollten die GNP als Kristallisationskeime fungieren, um während des CCVD-Prozesses größere Graphen-Kristallite des lateral auf dem SiO_2 wachsenden *in situ* Graphen zu erzielen. Gleichzeitig sollte durch die Kristallisationskeime eine

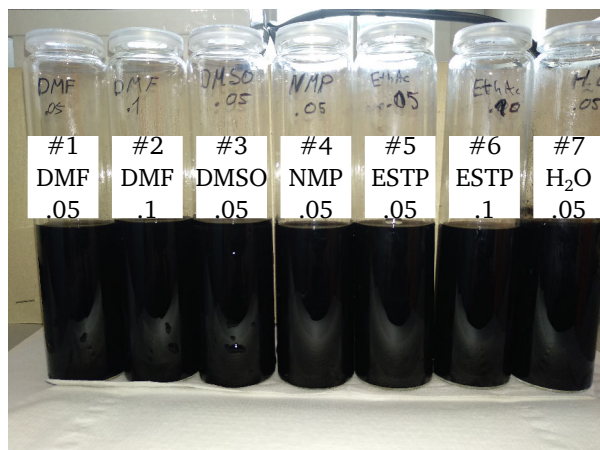
höhere nominelle Kanallänge erreicht werden. Die Verwendung von Kristallisationskeimen zur Erzeugung größerer Graphen-Kristallite auf einem vollflächigen Metallkatalysator wurde bspw. von Gan et al. demonstriert [70]. Für die Durchführung dieser Versuchsreihe wurden GNP mit 1-10 Lagen und lateralen Ausdehnungen von 0,5 μm bis 3 μm verwendet, welche aus der Herstellung der *IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH* stammten [71]. Um die Nanopartikel durch Schleuderbeschichtung auf die Waferoberfläche auftragen zu können, mussten diese zunächst in Dispersion gebracht werden. Hierfür wurden die GNP durch eine 24-stündige Ultraschallbehandlung (*Sonorex RK 510H*, 160 W bei 35 kHz) mit variablem Gewichtsanteil in verschiedenen Lösungsmitteln dispergiert [72–74]. Hierbei wurde auf Benetzungsmittel verzichtet, um eine Verunreinigung mit Alkalimetallionen zu vermeiden. Eine tabellarische Aufstellung der hergestellten Dispersionen findet sich in Tabelle 2.1.

Abb. 2.5 zeigt die hergestellten Graphen Dispersionen fünf Minuten nach der Herstellung (vgl. Abb. 2.5a), sowie nach 24 Stunden (vgl. Abb. 2.5b). Es ist zu beobachten, dass zunächst alle Lösungsmittel mit den Graphen-Nanopartikeln dispergieren. Eine spätere Betrachtung nach 24 Stunden zeigt jedoch, dass Dispersionen #3, #6, #7 keine langfristige Stabilität aufweisen, weswegen diese Dispersionen verworfen wurden.

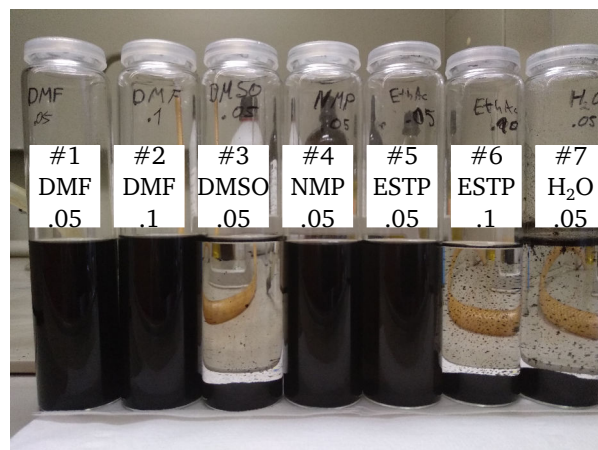
Die verbleibenden Dispersionen wurden verwendet, um die GNP auf thermisch oxidierte Si-Wafer via Schleuderbeschichtung bei Drehzahlen zwischen 2000 rpm und 10 000 rpm aufzubringen. Hierbei wurde eine SiO_2 -Dicke von 90 nm gewählt, um eine gute optische Sichtbarkeit zu erreichen [75]. Die besten Beschichtungsergebnisse wurden für die Dispersionen #1 und #2 auf Basis des Lösungsmittels Dimethylformamid (DMF) erreicht, weswegen diese Ergebnisse im Folgenden exemplarisch dargestellt werden. Abb. 2.6a und 2.6b zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der schleuderbeschichteten Wafer mit Dispersionen #1 (0,05 mg/ml) und #2 (0,1 mg/ml). In beiden Fällen zeigte sich eine inhomogene Bedeckung der SiO_2 -Oberfläche mit den GNP, wobei die Dichte der Bedeckung mit steigendem Gewichtsanteil der GNP anstieg. In Betracht des optischen Kontrastes der GNP deutete sich jedoch die Bildung von Agglomeraten

| | Lösungsmittel | Gewichtsanteil GNP (T @ 22 °C) |
|----|---------------------------------|--------------------------------|
| #1 | Dimethylformamid (DMF) | 0,05 mg/ml |
| #2 | Dimethylformamid (DMF) | 0,1 mg/ml |
| #3 | Dimethylsulfoxid (DMSO) | 0,05 mg/ml |
| #4 | N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) | 0,05 mg/ml |
| #5 | Ethylacetat (ESTP) | 0,05 mg/ml |
| #6 | Ethylacetat (ESTP) | 0,1 mg/ml |
| #7 | Wasser (H_2O) | 0,05 mg/ml |

Tab. 2.1.: Hergestellte Graphen-Nanopartikel (GNP)-Dispersionen mit verschiedenen Lösungsmitteln und variablem Graphen-Nanopartikel-Gewichtsanteil



(a) Graphen-Nanopartikel-Dispersionen fünf Minuten nach der Ultraschallbehandlung

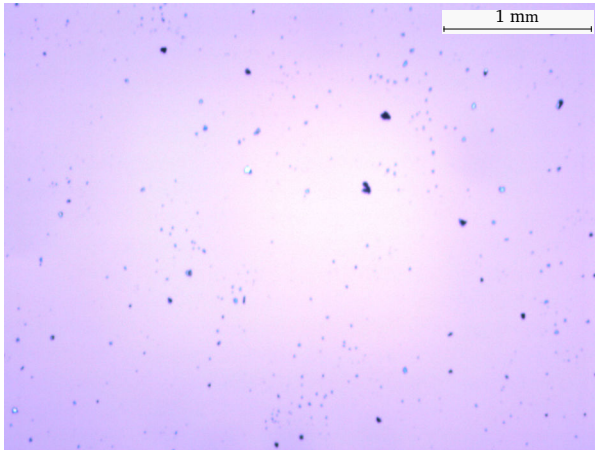


(b) Graphen-Nanopartikel-Dispersionen nach 24 Stunden Lagerung

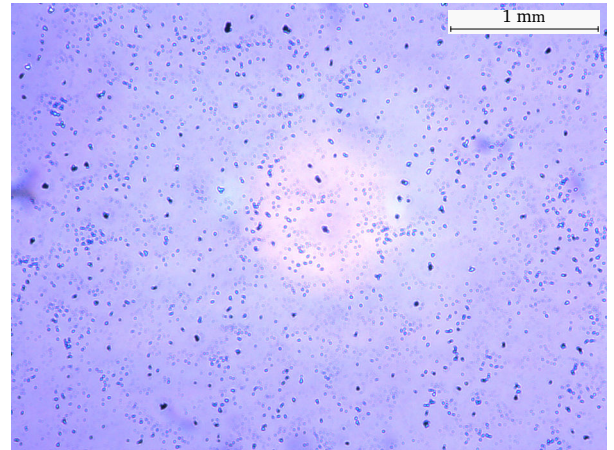
Abb. 2.5.: Graphen-Nanopartikel-Dispersionen in verschiedenen Lösungsmitteln

an. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit der Schleuderbeschichtung konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Um die Anzahl an Graphenlagen der aufgetragenen GNP herauszufinden, wurde eine topologische Vermessung der Dicke mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt, welche in Abb. 2.7a gezeigt ist. Aus der Messung zeigt sich, dass die Nanopartikel keine homogene Dicke aufweisen, sodass wahrscheinlich mehrere GNP zu größeren Gebilden agglomeriert sind. Eine exakte Vermessung der topologischen Höhe durch typische Nanopartikel wurde durch die in grün ange deuteten Profilschnitte entlang der X-Achse durchgeführt. Die Profilschnitte sind, jeweils versetzt um eine Höhe von 5 nm, in Abb. 2.7b dargestellt. Es zeigt sich, dass die meisten GNP eine Schichthöhe größer 12 nm aufweisen. In Betracht des Basalebeneabstandes zweier Graphenlagen von 0,354 nm [76] entspricht dies einer Graphenlagenzahl größer 30; somit handelt es sich um Graphit. Lediglich vereinzelt, wie bspw. bei Profilschnitt 1, können GNP mit einer Schichtdicke kleiner 3 nm gefunden werden, welche noch als mehrlagiges Graphen mit einer Lagenanzahl <10 betrachtet werden können. Die Bildung von GNP-Agglomeraten auf dem SiO₂ konnte auch nicht durch eine Hydrophobisierung der Oberfläche verhindert werden. Die Hydrophobisierung der Oberfläche wurde in diesem Falle sowohl durch eine selbstjustierende Monolage (SAM) aus Octadecyltrichlorsilan (ODTS) als auch durch Hexamethyldisilazan (HMDS) durchgeführt. Dies führt zu der Annahme, dass die Agglomeratbildung der GNP bereits während der Herstellung der Dispersionen auftritt.

Trotz Agglomeratbildung wurden Substrate mit vorstrukturiertem Metallkatalysator (nach Abschnitt 2.2) mit den in Dispersion gebrachten GNP beschichtet. Die auf diese Weise beschichteten Wafer wurden im Anschluss dem bekannten CCVD-Prozess zugeführt, wobei auf eine Rückätzung und somit Dünnung der GNP durch Wasserstoff (H₂) gehofft wurde [77]. Wie exemplarisch in Abb. 2.8 dargestellt, zeigen elektrische Untersuchungen durch Eingangskennlinien der auf diese Weise hergestellten Bauelemente ein vollständig graphitisches bzw. metallisches

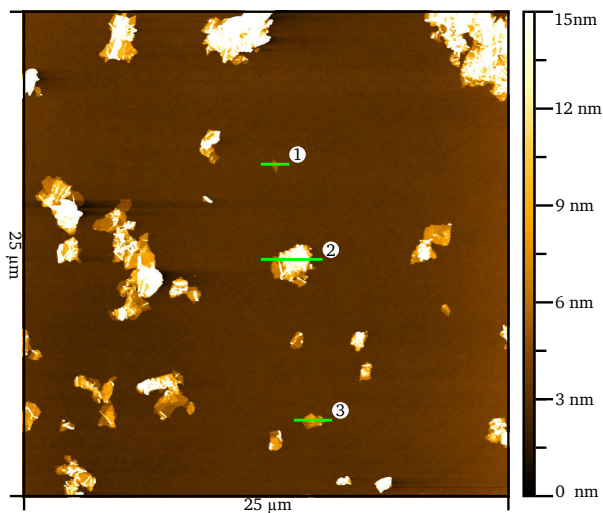


(a) Thermisch oxidiertes Silicium-Wafer (90 nm SiO_2), beschichtet mit Dispersion #1 bei 5000 rpm

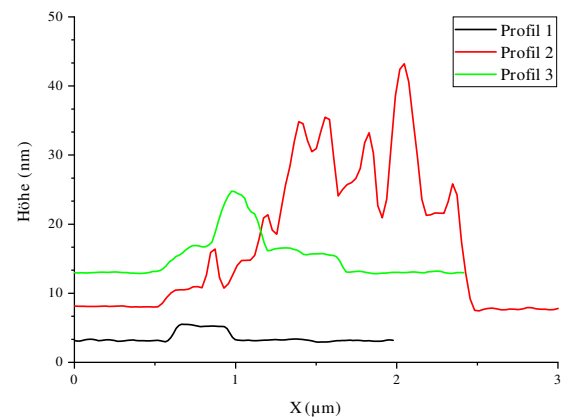


(b) Thermisch oxidiertes Silicium-Wafer (90 nm SiO_2), beschichtet mit Dispersion #2 bei 5000 rpm

Abb. 2.6.: Lichtmikroskopische Aufnahmen von thermisch oxidierten Silicium-Wafern mit 90 nm Siliciumdioxid (SiO_2), beschichtet mit Graphen-Nanopartikel



(a) Großflächige Rasterkraftmikroskopie-Topologiemessung der Graphen-Nanopartikel von Dispersion #1, aufgeschleudert bei 5000 rpm



(b) Um jeweils 5 nm in der Höhe versetzte Profilschnitte aus 2.7a zur Bestimmung der Schichtdicke der Graphen-Nanopartikel

Abb. 2.7.: Exemplarische Rasterkraftmikroskopie-Messung der Topologie der Graphen-Nanopartikel auf einem thermisch oxidierten Silicium-Wafer

Verhalten. Dementsprechend weisen die Bauelemente nur einen vernachlässigbaren Feldeffekt, d.h. Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit, durch die angelegte *Backgate*-Spannung auf. Die elektrische Charakterisierung erfolgte bei einer Spannung zwischen *Drain* und *Source* von $U_{DS} = -300 \text{ mV}$ und einer *Backgate*-Spannung $U_{BG} = -20 \text{ V} \dots 20 \text{ V}$. Bei diesen Spannungsverhältnissen wäre auf Grund des Feldeffektes im Falle des Semimetalls Graphen eine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit um mehr als 100 % zu erwarten [6, 43].

Mechanisch exfoliierte Graphenflocken

Um das Problem der Agglomerate in den Dispersionen zu umgehen, wurde im Rahmen der Msc. Abschlussarbeit von D. Schäfer eine weitere Versuchsreihe mit der mechanischen Exfoliation von Graphen gestartet. Im Rahmen dieser Versuchsreihe sollten im Vergleich zu den GNP höhere Anteile von mono- und bilagigem Graphen erreicht werden, um diese erneut als Kristallisationskeime für das Wachstum größerer Graphen-Kristallite während der CCVD zu verwenden. Außerdem sollten durch die mechanische Exfoliation in Kombination mit der konventionellen Ultraviolett (UV)-Lithographie Referenz-Graphen-Feldeffekttransistoren hergestellt werden. Die mechanische Exfoliation wurde mit einem Halbleiter-Wafer-Klebeband [78] und einem hoch orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) mit ZYB-Qualität des Herstellers *μmasch* durchge-

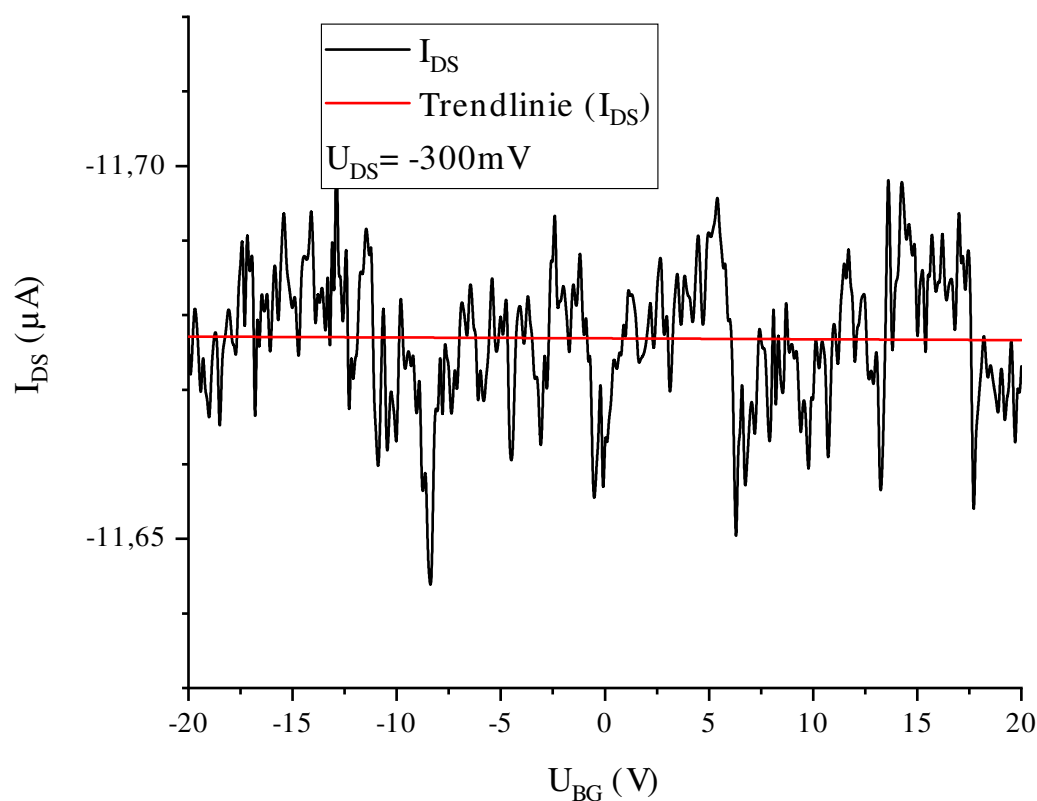
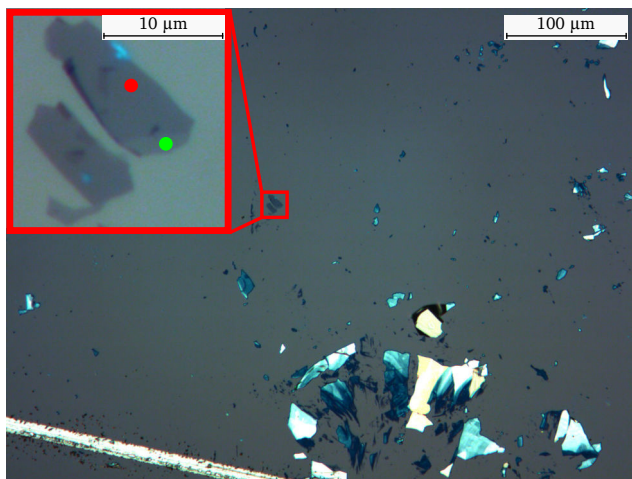


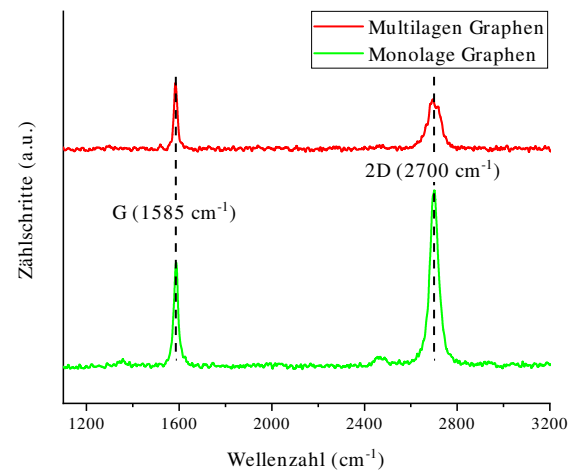
Abb. 2.8.: Semimetallische Eingangskennlinie eines mit Graphen-Nanopartikel via katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten Feldeffekttransistors

führt. Bei der mechanischen Exfoliation wird das Klebeband mehrfach auf den HOPG gepresst und abgelöst, wobei multiple Lagen des Graphitkristalls abgetrennt werden. Im Anschluss wird dieses Trennverfahren an den abgetrennten Graphitlagen wiederholt, bis auf dem Klebeband vereinzelt Graphen-Monolagen entstehen. Zuletzt wird das Klebeband mit den Graphenflocken auf ein Zielsubstrat gepresst, wobei einzelne Graphenflocken auf die Zielsubstrat-Oberfläche transferiert werden.

Abb. 2.9a zeigt eine Lichtmikroskopie-Aufnahme von einer durchgeführten mechanischen Exfoliation mit anschließendem Transfer auf einen thermisch oxidierten Silicium-Wafer mit 90 nm SiO_2 . Es ist zu betrachten, dass auch bei der mechanischen Exfoliation ein hoher Anteil an dickeren Graphitschichten auf den Wafer transferiert werden. Vereinzelt sind jedoch auch dünnere Graphenschichten zu finden, welche jedoch wesentlich geringere laterale Ausmaße besitzen. Eine solche ist im Bildeinsatz von Abb. 2.9a zu sehen. Diese dünnen Graphenschichten können von der Videokamera des *Veeco DI 3100* Rasterkraftmikroskops jedoch nicht aufgelöst werden, sodass keine gezielte Vermessung der Topologie dieser Graphenflocke möglich ist. Eine gezielte Analyse dieser Graphenflocke konnte jedoch bei Prof. M.C. Lemme an der Universität Siegen durch Raman-Spektroskopie an einem *WITec alpha 300R*, ausgestattet mit einem 532 nm Laser, durchgeführt werden. Abb. 2.9b zeigt die Raman-Spektren dieser Analyse. Auf Basis des Intensitätsverhältnisses I_{2D}/I_G lässt sich beurteilen, dass der untere rechte Abschnitt (grüner Messpunkt) der im Bildeinsatz gezeigten exfolierten Flocke einer Monolage Graphen entspricht. Der übrige Anteil (roter Messpunkt) der Graphenflocke besitzt hingegen eine höhere Lagenzahl [61, 79]. Auf Grund des hohen Anteils an dickeren Graphitschichten auf der Waferoberfläche konnte durch eine statistische Verteilung von Metall-Kontaktflächen kein semimetallischer Referenz-GFET hergestellt werden. Die gefundenen Bauelemente weisen erneut eine graphitische Eingangskennlinie auf, wie von den GNP bekannt (vgl. Abb. 2.8) [80]. Die statistische Verteilung der Metall-Kontaktflächen wurde gewählt, weil durch die konventionelle UV-Kontakt-Lithographie keine manuelle Positionierung der Kontaktflächen auf einzelne Graphenflocken möglich ist. Durch die Verwendung eines direkten Lithographieverfahrens ohne Maske, wie bspw. der Elektronenstrahlolithographie [81], ist jedoch die Herstellung einzelner GFETs mit den via Raman-Spektroskopie gefundenen qualitativ hochwertigen Graphenflocken möglich (siehe bspw. [6]). Dies ist jedoch kein produktiver Ansatz für die angestrebte Massenfertigung von Graphen-Bauelementen. Wegen des hohen Anteils an Graphitschichten wurden keine weiteren CCVD-Versuche zur Vergrößerung der Graphen-Kristallite durch mechanisch exfolierte Graphen-Kristallisationskeime unternommen.



(a) Exfolierte Graphit- und Graphenfloeken auf thermisch oxidiertem Silicium-Wafer

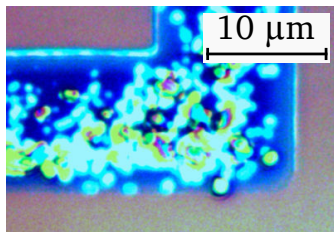


(b) Raman-Spektren des roten und grünen Messpunktes

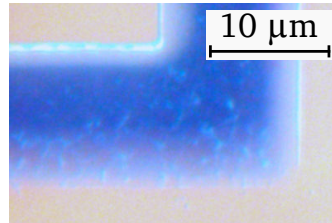
Abb. 2.9.: Exfolierte Graphit- und Graphenfloeken auf thermisch oxidiertem Silicium-Wafer und Raman-Spektren einer vereinzelt Graphenflocke

2.3.3 Selbstjustierende Monolagen

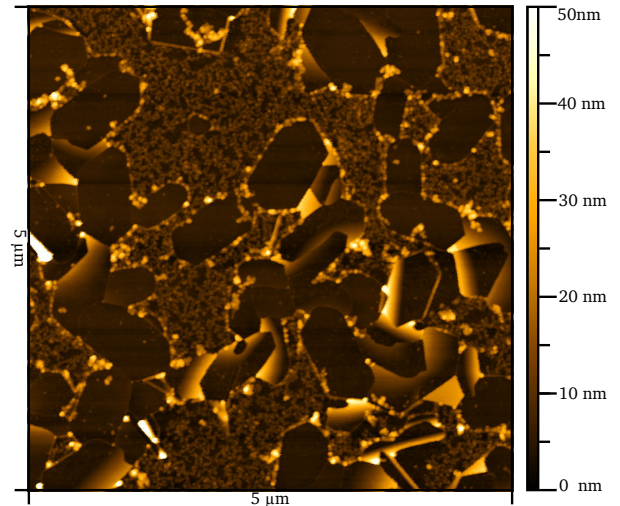
In Bezug auf das Wachstum von Graphen auf Metallkatalysatoroberflächen durch die Pyrolyse von selbstjustierenden Monolagen (SAMs) [82–84], wurde eine Vergrößerung der Bauelementlänge durch Applikation eines SAM vor dem CCVD-Prozess angestrebt. Durch den zusätzlichen durch Pyrolyse entstehenden Kohlenstoff sollte auf diese Weise das laterale Wachstum des *in situ* Graphen gesteigert werden. Hierfür wurde, wie auch von Shin et al. ein Octadecyltrichlorsilan (ODTS)-SAM verwendet [83]. Die Abscheidung des ODTS-SAM wurde hierfür sowohl vorab der *Lift-Off* Strukturierung des Metallkatalysators als auch im Anschluss an diese in den Prozessablauf integriert. Bei der Formation des SAM auf dem strukturierten Metallkatalysator zeigt sich unter dem Lichtmikroskop das in Abb. 2.10a dargestellte Bild. Aus der fehlenden Tiefenschärfe des Bildes kann auf eine fehlende Selbstlimitierung des ODTS geschlossen werden, sodass das ODTS keine Monolage bildet. Dementsprechend entstanden während der Reaktion zwischen dem ODTS und dem Metallkatalysator wasserlösliche Metallsalze, welche den Metallkatalysator zerstörten und zu größeren ODTS-Gebilden führten. Nach einer Entfernung der Metallsalze durch Wasser (vgl. Abb. 2.10b) wurde eine AFM-Topologiemessung des Metallkatalysators durchgeführt. Das in Abb. 2.10c gezeigte Messergebnis weist die polykristalline, hexagonale Kristallstruktur des Metallkatalysators nach, welche strukturegebend für die Herstellung des Graphen ist. Nach der CCVD konnte kein elektrischer Kontakt zu den Bauelementen hergestellt werden.



(a) Applikation von Octadecyltrichlorsilan nach Abscheidung des Metallkatalysators



(b) Octadecyltrichlorsilan-behandelter Metallkatalysator nach Reinigung mit Wasser



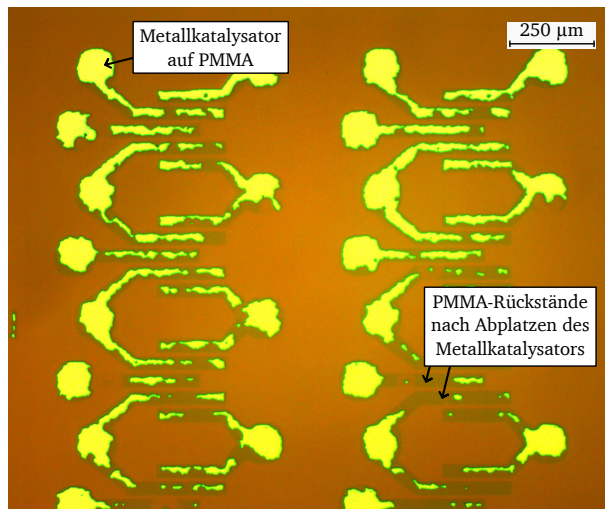
(c) Rasterkraftmikroskopie-Topologieuntersuchung des Octadecyltrichlorsilan-behandelten Metallkatalysators nach Reinigung mit Wasser

Abb. 2.10.: Applikation von Octadecyltrichlorsilan nach Abscheidung des Metallkatalysators

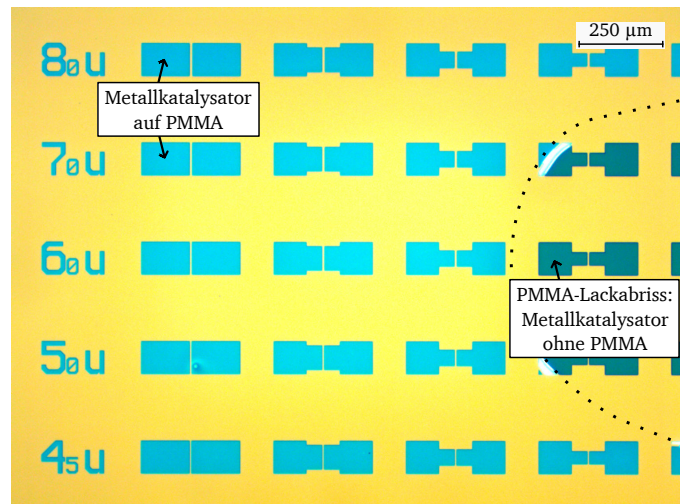
Im Falle der Abscheidung des ODTs-SAM vor der *Lift-Off* Lithographie wurde die Applikation des SAM durch einen Wasser-Abperltest und AFM-Oberflächenrauigkeitsmessungen kontrolliert. Die dabei festgestellte Hydrophobisierung der SiO_2 -Oberfläche und vernachlässigbare Änderung der Oberflächenrauigkeit lassen auf eine erfolgreiche Abscheidung des SAM schließen. Nachfolgend wurde mit dem klassischen Basisprozess, ausgehend von der *Lift-Off* lithographischen Strukturierung des Metallkatalysators, fortgefahren (vgl. Abschnitt 2.2). Die auf diese Weise hergestellten Bauelemente zeigen keine Verbesserung des *in situ* Wachstums von Graphen. Dies kann daran liegen, dass anders als bei Shin et al. kein Niederdruck-Reaktor für die Pyrolyse des SAM zu Verfügung stand [83]; stattdessen wurde ein APCVD-Reaktor eingesetzt. Des Weiteren ist es möglich, dass der SAM nach seiner Abscheidung durch die nachfolgenden Prozessschritte beschädigt wurde [85]; diese Prozessschritte beinhalten u.a. Heizschritte mit Temperaturen $T > 100^\circ\text{C} \approx 373\text{ K}$, UV-Strahlung, einen alkalischen Entwickler und organische Lösungsmittel.

2.3.4 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Um dem CCVD-Prozess im Vergleich zu dem SAM mehr Kohlenstoff durch eine Feststoff-Kohlenstoffquelle zuzuführen, wurde das Wachstum von Graphen durch die Pyrolyse von Polymethylmethacrylat (PMMA) betrachtet. Das direkte Wachstum von Graphen auf einer Metallkatalysatoroberfläche durch Anwendung dieses Verfahrens wurde u.a. in folgenden Publikationen [86–88] untersucht. Ziel dieser Arbeit ist jedoch die Optimierung des lateralen Wachstums des *in situ* Graphen, welches seitwärts von dem Metallkatalysator auf das *Backgate*-Dielektrikum wächst.



(a) Abgehobener Metallkatalysator im Falle einer dickeren PMMA-Schicht



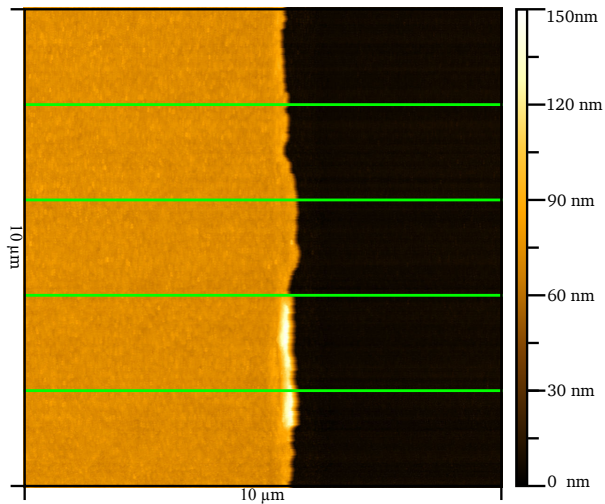
(b) Erfolgreiche Strukturübertragung des Metallkatalysators auf PMMA

Abb. 2.11.: Vergleich des *Lift-Off* Resultats des Metallkatalysators auf Polymethylmethacrylat (PMMA) bei (a) dickerer und (b) dünnerer Schicht

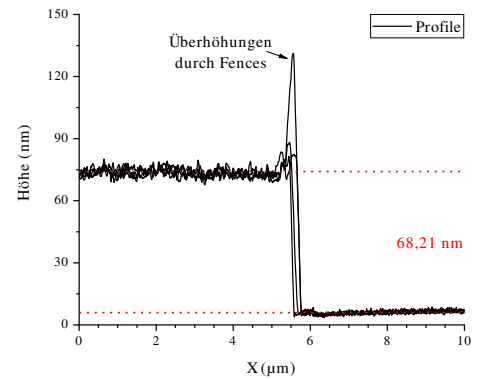
Dementsprechend wird im Gegensatz zu [86–88] kein explizites Wachstum von Graphen auf der Oberfläche des Metallkatalysators angestrebt.

Für die Versuchsreihe wurde das *AllResist AR-P 642.04* PMMA mit einer PMMA-Kettenlänge von 200 K ($\equiv 200\,000$ g/mol) verwendet. Um das PMMA, wie auch von Byun et al. durchgeführt [87], unterhalb des Metallkatalysators zu deponieren, wurde die Schleuderbeschichtung des PMMA direkt im Anschluss an die Herstellung des *Backgate*-Dielektrikums in den Basisprozess eingefügt. Im Anschluss wurde mit der bekannten *Lift-Off* UV-Lithographie aus Abschnitt 2.2 fortgefahren. Abb. 2.11 zeigt die lichtmikroskopischen Resultate des *Lift-Off* des Metallkatalysators im Falle einer dickeren (Abb. 2.11a) und einer dünneren (Abb. 2.11b) zu erwartenden PMMA-Schicht, welche durch Schleuderbeschichtung mit einer niedrigeren respektive höheren Drehzahl aufgebracht wurden. Es zeigt sich, dass im Falle der dicker zu erwartenden PMMA-Schicht in Abb. 2.11a keine vernünftige Strukturübertragung erzielt wurde, welche jedoch bei der dünner zu erwartenden PMMA-Schicht erreicht werden konnte. Des Weiteren zeigt sich in Abb. 2.11b das Fehlerbild eines PMMA-Lackabrisses, welcher während der Schleuderbeschichtung auftrat. Hieraus ist der Unterschied zwischen dem Metallkatalysator oberhalb von PMMA (hellblaue Gebiete) im Vergleich zu dem alleinigen Metallkatalysator ohne zusätzliches PMMA (dunkelblaue Gebiete) ersichtlich.

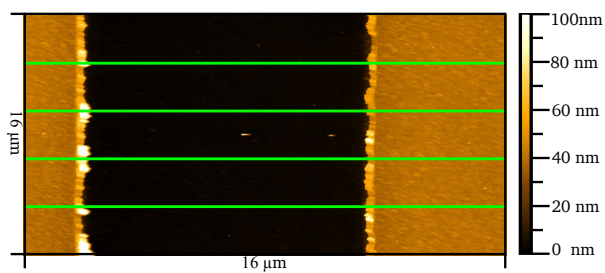
Um die lichtmikroskopischen Bilder zu evaluieren und die Schichtdicke des PMMA unterhalb des Metallkatalysators zu bestimmen, wurden AFM-Messungen durchgeführt. Die Bestimmung der PMMA-Schichtdicke wurde erst zu diesem Zeitpunkt durchgeführt, weil vorab keine diskrete via AFM vermessbare Kante existierte. Die AFM-Messergebnisse von drei verschiedenen Wafern mit dem dünner und dicker zu erwartenden PMMA und von einem reinen Metallkatalysators



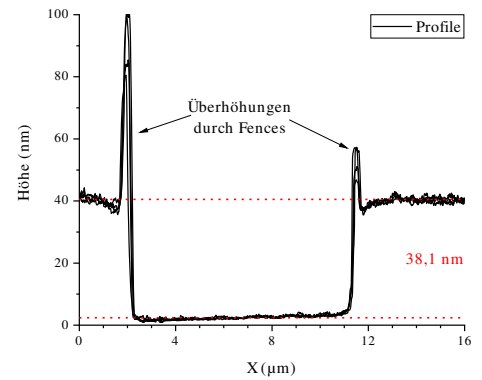
(a) AFM-Topologiemessung der mit einer dicken PMMA-Schicht verstärkten Metallkatalysator-SiO₂-Kante



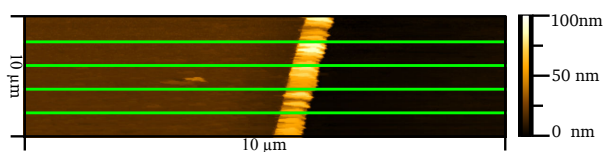
(b) Höhenprofile entlang der grünen Profilschnitte aus 2.12a



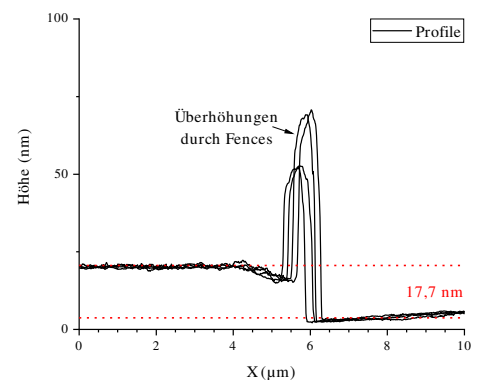
(c) AFM-Topologiemessung der mit einer dünnen PMMA-Schicht verstärkten Metallkatalysator-SiO₂-Kante



(d) Höhenprofile entlang der grünen Profilschnitte aus 2.12c



(e) AFM-Topologiemessung der Metallkatalysator-SiO₂ Kante auf einer Testscheibe



(f) Höhenprofile entlang der grünen Profilschnitte aus 2.12e

Abb. 2.12.: Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Dickenbestimmung der Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht verstärkten Metallkatalysatoren auf Siliciumdioxid (SiO₂)

sind in Abb. 2.12 zusammengestellt. Die Auflösung entlang der Y-Achse wurde im Verlauf der Messungen zur Verkürzung der Messzeit reduziert.

Aus der Bewertung von vier Profilschnitten des Messergebnisses des reinen Metallkatalysators ohne PMMA (Abb. 2.12e) resultiert eine Schichtdicke des Metallkatalysators in Höhe von $d_{\text{Kat}} = 17,7 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 2.12f). Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Katalysatordicken von P.J. Wessely [50]. Für die hellgelben Bereiche der Probe mit mangelhafter Strukturübertragung (vgl. Abb. 2.11a) ergibt sich aus den vier Profilschnitten der AFM-Messung (Abb. 2.12a) eine Schichtdicke von $68,21 \text{ nm}$ (vgl. Abb. 2.12b). Dementsprechend handelt es sich hierbei um den Metallkatalysator mit PMMA, wobei die PMMA-Dicke $d_{\text{PMMA,dick}} = 68,21 \text{ nm} - 17,7 \text{ nm} = 50,51 \text{ nm}$ beträgt. Die grünlichen Schattierungen können hingegen als wenige Nanometer dicke PMMA-Rückstände ausgemacht werden (vgl. Abb. 2.11a). Im Falle der hellblauen Gebiete der erfolgreich strukturierten Probe (vgl. Abb. 2.11a) lässt sich aus den vier Profilschnitten (vgl. Abb. 2.12d) der AFM-Topologiemessung (Abb. 2.12c) eine Schichtdicke des PMMA von $d_{\text{PMMA,dünn}} = 38,1 \text{ nm} - 17,7 \text{ nm} = 20,4 \text{ nm}$ bestimmen. Im Bereich des Lackabrisses konnte für die dunkelblauen Strukturen ebenfalls die reine Katalysatordicke gemessen werden (vgl. Abb. 2.11a).

Die erfolgreiche Strukturierung des Metallkatalysators auf PMMA bedingt somit eine dünne PMMA-Schicht. Aus dem Fehlerbild der mangelhaften Strukturierung lässt sich folgern, dass eine dünne Schicht PMMA durch die bei der Elektronenstrahlverdampfung auftretende Hitze ausgehärtet wird, sodass diese während des *Lift-Offs* nicht vom organischen Lösemittel des *Removers* aufgelöst wird. Hingegen wirkt die dickere Schicht PMMA im Falle der mangelhaften Strukturierung wie ein *Lift-Off* Photolack, sodass der Metallkatalysator weggehoben wird.

Des Weiteren weisen die AFM-Aufnahmen Kantenüberhöhungen an den Katalysatorkanten nach. Diese sogenannten *Fences* entstehen durch eine prozesstechnisch bedingte Seitenwandbeschichtung des Photolacks während der Elektronenstrahlverdampfung, wodurch imperfekte Kanten entstehen. Zusätzlich ist aus den Profilschnitten von Abb. 2.12d der dünnen PMMA-Probe ersichtlich, dass die Kanten eine ungleichmäßige Überhöhung besitzen. Dies ist auf eine ungleichmäßige Abschattung des Metaldampfkegels der Elektronenstrahlverdampfung durch den Photolack zurückzuführen.

Abb. 2.13 zeigt die Veränderung der Katalysatorgebiete nach der Weiterprozessierung durch die CCVD. Aus dem Vergleich des PMMA-unterstützten Metallkatalysators mit dem PMMA-freien Metallkatalysator im Bereich des Lackabrisses ist ersichtlich, dass durch das PMMA nach der CCVD ein erhöhtes Kohlenstoffaufkommen auf der Oberfläche erzeugt wird. Eine ausgiebige Analyse dieser Bauelemente wird im nachfolgenden Kapitel 3 vorgestellt. Diese bestätigt u.a. eine erhöhte laterale Wachstumsreichweite des *in situ* Graphen dieser Versuchsreihe.

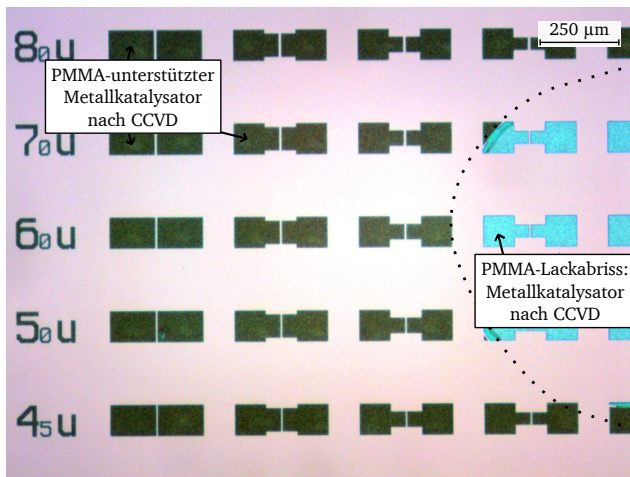


Abb. 2.13.: Via katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung (CCVD)-prozessierter Metallkatalysator mit dünner Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht

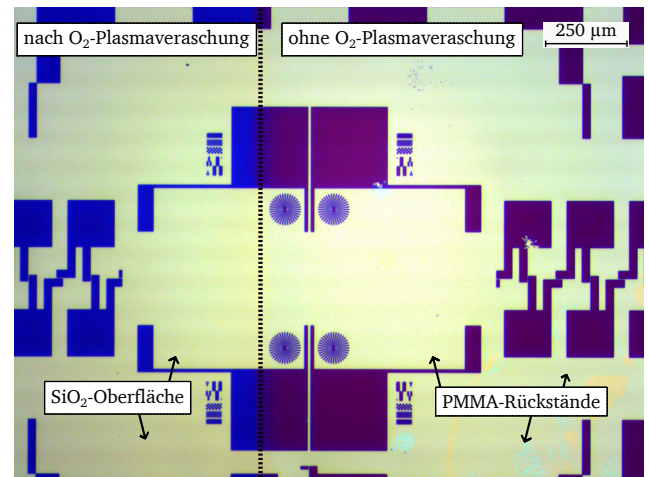


Abb. 2.14.: Veränderung der Katalysatoroberfläche durch Sauerstoff (O_2)-Plasmaveraschung

Nasschemische Positivstrukturierung

Um durch dickere PMMA-Schichten eine noch größere Bauelementlänge zu erzielen, wurde eine nasschemische Positivstrukturierung des Metallkatalysators durchgeführt. Ein weiterer Vorteil dieser Art der Strukturierung ist die Verhinderung der beim *Lift-Off* entstehenden *Fences*. Durch Elektronenstrahlverdampfung wurde hierbei der Metallkatalysator direkt auf die PMMA-Schicht abgeschieden. Durch konventionelle UV-Photolithographie wurden im Anschluss die Strukturen erzeugt, wobei der Metallkatalysator aus Aluminium und Nickel durch eine nasschemische Ätzlösung aus Phosphorsäure (H_3PO_4 , 85%):Essigsäure (HAc): H_2O im Verhältnis 1 : 1 : 50 entfernt wurde. Anschließend sollte das überschüssige PMMA auf dem Dielektrikum unter Verwendung des Metallkatalysators als Hartmaske durch den *Remover* aufgelöst werden.

In der rechten Hälfte von Abb. 2.14 zeigen sich jedoch großflächige PMMA-Rückstände auf dem Dielektrikum, was zeigt, dass PMMA im *Remover* nicht aufgelöst werden konnte. Infolgedessen wurde, durch Abschattung mit einem Si-Wafer, eine halbseitige O_2 -Plasmaveraschung zur Entfernung des PMMA durchgeführt, wie in der linken Hälfte von Abb. 2.14 zu sehen ist. Hierdurch konnte, wie durch die Lichtmikroskop-Aufnahme gezeigt, das PMMA entfernt werden. Zeitgleich erfolgte jedoch auch eine zusätzliche farbliche Veränderung der Metallkatalysatorgebiete von li-la nach blau. Diese veränderte Farbgebung resultiert aus einer geänderten Interferenz, woraus sich auf einen geänderten Katalysatorschichtstapel schlussfolgern lässt.

Nach der Weiterprozessierung durch die CCVD konnte in diesem Falle keine Optimierung des *in situ* Graphen Wachstums festgestellt werden, weswegen dieser Ansatz ebenfalls vorerst pausiert wurde.

Aus den verschiedenen durchgeführten Versuchsreihen der Modifikation des Basisprozesses der Herstellung von *in situ* CCVD GFETs von P.J. Wessely [50] ergibt sich:

1. Eine Herstellung von Bauelementen auf einem Si_3N_4 -Dielektrikum ist via CCVD möglich.
2. Agglomerierte GNP werden während der CCVD nicht genügend reduziert und erzeugen graphitische Bauelemente ohne Feldeffekt.
3. Durch die mechanische Exfoliation können vereinzelte kleine hochqualitative Graphenflo-
cken zwischen großflächigen Graphitablagerungen erzeugt werden.
... Dies ermöglicht die Messung von Referenz-Raman-Spektren.
... Auf Grund der geringen Dichte an Graphenflocken konnten mit konventioneller UV-
Kontakt-Lithographie keine Referenz-GFETs hergestellt werden.
4. Der Metallkatalysator besitzt eine hexagonale Kristallstruktur.
5. Eine PMMA-Unterstützung des Metallkatalysators erzeugt ein größeres Kohlenstoffwach-
stum während der CCVD.

Auf Grund der eingeführten Änderungen des Basisprozesses werden die hergestellten Bauele-
mente des PMMA-unterstützten CCVD-Prozesses im folgenden Kapitel elektrisch und strukturell
untersucht, um mögliche Veränderungen des bei der CCVD hergestellten *in situ* Graphen festzu-
stellen.

3 Elektrische und strukturelle Analyse des nanokristallinen Graphen

Durch die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene Versuchsreihe konnte durch *Lift-Off* Strukturierung eine dünne Schicht Polymethylmethacrylat (PMMA) unterhalb des Metallkatalysators vergraben werden. Eine erste Analyse durch Lichtmikroskopie zeigte nach der katalytisch-chemischen Gasphasenabscheidung (CCVD) ein erhöhtes Kohlenstoffaufkommen auf den Oberflächen des Katalysators. Durch elektrische, topographische als auch oberflächenphysikalische Untersuchungen an den mit PMMA hergestellten Bauelementen kann eine Nanokristallinität des *in situ* hergestellten Graphen festgestellt werden. Teile der Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden u.a. in [89–91] publiziert.

3.1 Vorläufige elektrische Analyse unter Atmosphärenbedingungen

Die erste Analyse der via PMMA-unterstützter CCVD hergestellten Graphen-Bauelemente erfolgte durch eine vorläufige elektrische Charakterisierung unter Atmosphärenbedingungen. Hierfür wurden die Bauelemente unter Verwendung des Silicium (Si)-Substrates als rückseitigen *Gate*-Kontakt durch charakteristische Transistorkennlinien elektrisch vermessen. Die Unterseite des Si-Substrates wurde zu diesem Zwecke während der Prozessierung durch eine nasschemische Behandlung mit Flusssäure (HF) vom Siliciumdioxid (SiO_2) befreit. Die vorläufigen Messungen der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) wurden am atmosphärischen Messplatz, ausgestattet mit dem Halbleiter-Parameteranalysator *Keithley SCS4200*, durchgeführt.

3.1.1 nGFET-Eingangskennlinie unter Atmosphärenbedingungen

Abb. 3.1 zeigt die Eingangskennlinienschar von multiplen nGFETs, gewachsen auf einer ungefähr 250 nm dicken SiO_2 -Schicht. Die Bauelemente besitzen eine nominelle Kanalweite (W) von 25 μm ; 50 μm und 100 μm sowie eine nominelle Kanallänge (L) von 2 μm ; 3 μm ; 4 μm ; 5 μm ; 6 μm ; 7 μm ; 8 μm ; 9 μm ; 10 μm ; 12,5 μm ; 15 μm ; 17,5 μm und 20 μm . Die Messungen wurden bei einer Spannung zwischen *Drain* und *Source* (U_{DS}) von $U_{DS} = -300 \text{ mV}$ durchgeführt, während die Spannung am *Backgate* (U_{BG}) von $U_{BG} = -60 \text{ V}$ bis 60 V variiert wurde. Demnach

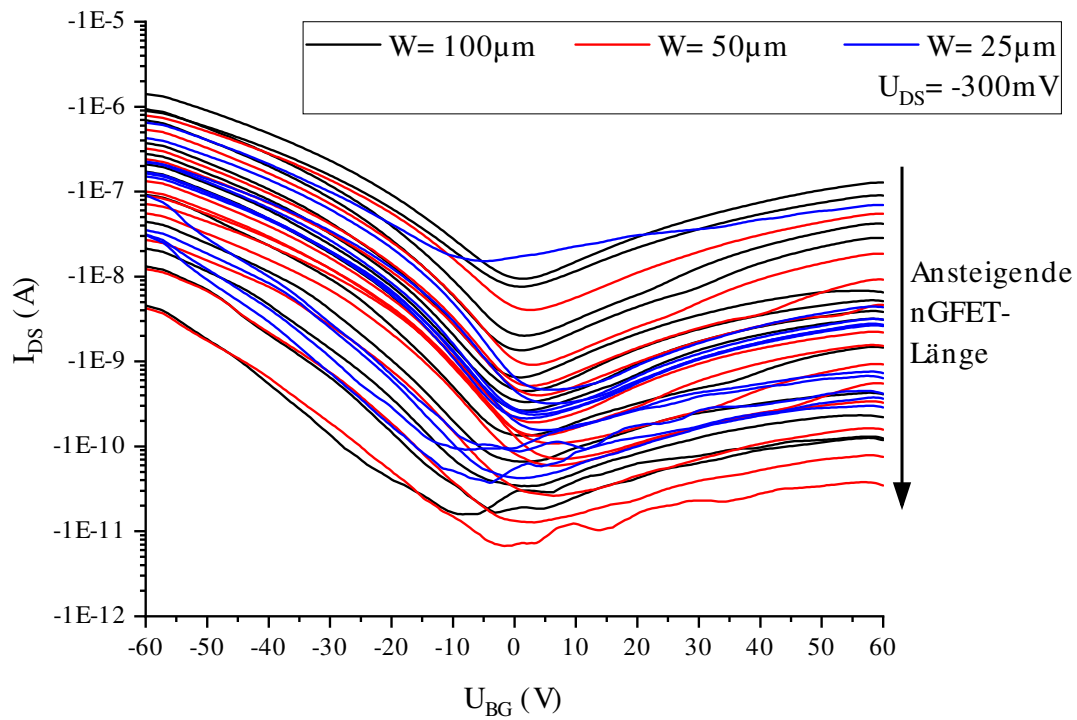


Abb. 3.1.: Eingangskennlinienschar multipler nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nominellen Kanalweiten $W = 25 \mu\text{m}$; $50 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ mit ansteigender nomineller Kanallänge $L = 2 \mu\text{m}$; $3 \mu\text{m}$; $4 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m}$; $6 \mu\text{m}$; $7 \mu\text{m}$; $8 \mu\text{m}$; $9 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m}$; $12,5 \mu\text{m}$; $15 \mu\text{m}$; $17,5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$

beträgt die über das *Backgate* wirkende maximale von extern angelegte elektrische Feldstärke $2,5 \text{ MV/cm}$.

Auf Basis der Eingangskennlinienschar ist ersichtlich, dass Bauelemente bis zu einer nominellen Kanallänge von $20 \mu\text{m}$ erfolgreich hergestellt wurden. Alle Bauelemente besitzen ein für GFETs typisches ambipolares Verhalten [43, 92]. Dies bedeutet, dass bei negativen U_{BG} zusätzliche Löcher über die Schottky-Barrieren der Kontakte in das Graphen injiziert werden. Diese tragen wiederum zum Stromfluss zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) bei. Bei abnehmender U_{BG} reduziert sich die Konzentration der Löcher im Graphen bis zu einem minimalen I_{DS} . Dies ist der sogenannte Dirac-Punkt [93], bei welchem Elektronen und Löcher gleichwertig zu I_{DS} beitragen. Bei erneut ansteigender positiver U_{BG} werden hingegen zusätzliche Elektronen in das Graphen injiziert, welche zum I_{DS} beitragen.

Entgegen der in den benannten Publikationen [43, 92, 93] gezeigten Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs), welche auf mechanisch exfoliertem, einkristallinem Graphen basieren, weist das nanokristalline Graphen jedoch keine symmetrische elektrische Leitfähigkeit für Löcher und Elektronen auf. Ein asymmetrisches Stromverhältnis mit geringfügig höherem Strom im Bereich negativer *Gate*-Spannungen kann jedoch auch im Falle von polykristallinem Graphen beobachtet werden [94,95]. Das nanokristalline Graphen (nG) zeigt jedoch einen um Größenordnungen

höheren I_{DS} im Bereich negativer U_{BG} mit einem für Graphen untypisch hohen Stromverhältnis $I_{DS@V_G=-60V}/I_{Dirac} \approx 50 \dots 500$. Dies deutet auf einen dominanten auf Löchern basierenden Leitungsmechanismus hin. Ein solcher wird in Graphen durch atmosphärische Gase und Adsorbate wie bspw. Sauerstoff (O_2) und Luftfeuchtigkeit bzw. Wasserdampf ($H_2O_{(g)}$) hervorgerufen, wie von Joshi et al. und Yang et al. gezeigt wurde [96, 97]. Des Weiteren werden durch Wasseradsorbate Elektroneneinfangstellen generiert [98, 99], welche den durch Elektronen erzeugten Stromfluss im Bereich positiver U_{BG} zusätzlich behindern. Die außergewöhnliche Höhe des Stromverhältnisses kann durch die Existenz zweier aufeinander angeordneter Graphenlagen erklärt werden; so wird von Xia et al. von einem Stromverhältnis $I_{on}/I_{off} \approx 100$ berichtet [100]. Hierbei wird unter Einfluss des elektrischen Feldes eine Bandlücke im zweilagigen Graphen erzeugt [100]. Eine solche Bandlücke kann im nG ebenfalls durch molekulare Dotierung auf Grund von Oberflächenadsorbaten erzeugt werden [101–103]. Dies kann bspw. auch durch Wassermoleküle erfolgen [104]. Außerdem kann eine Bandlücke, welche ausschlaggebend für das Stromverhältnis ist, zusätzlich durch Liniendefekte, respektive Korngrenzen (vgl. Abschnitt 1.1.2) erzeugt werden, wie dies u.a. von Tajarrood M.H. und Saghai H.R. gezeigt wurde [105]. Die Kombination von oberflächlichen Gasadsorbaten und einer hohen Anzahl an Korngrenzen ermöglicht somit das hohe Stromverhältnis I_{on}/I_{off} des nG. Eine Bestätigung dieser Thesen ist durch Messungen unter Atmosphärenausschluss möglich; aus diesem Grunde wurden elektrische Messungen unter Vakuum durchgeführt, welche im nachfolgenden Kapitel 5 vorgestellt werden.

Auf Basis der ausgewerteten Bauelemente mit einer nominellen Kanallänge zwischen $2 \mu m$ und $20 \mu m$ kann außerdem beobachtet werden, dass der Strom I_{DS} bereits um drei Dekaden sinkt, während die nominelle Kanallänge lediglich um eine Dekade vergrößert wird. Dies deutet auf eine inhomogene Qualität des nG hin, wodurch der Stromfluss bei längeren Bauelementen durch eine zunehmende Anzahl an Korngrenzen stärker gemindert wird, als durch die Skalierung zu erwarten gewesen wäre.

3.1.2 nGFET-Ausgangskennlinie unter Atmosphärenbedingungen

Abb. 3.2 zeigt die Ausgangskennlinien zweier nGFETs mit nomineller Kanalweite (W) von $50 \mu m$ und der kürzesten respektive längsten nominellen Kanallänge von $2 \mu m$ bzw. $20 \mu m$. Für die Ausgangskennlinien wurde die Spannung U_{BG} von $-60 V$ bis $60 V$ in Schritten von $30 V$ stufenweise verändert, während die Spannung U_{DS} kontinuierlich von $-300 mV$ nach $300 mV$ variiert wurde. Die Ausgangskennlinie zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Strom I_{DS} und der Spannung U_{DS} . Die Steilheit dI_{DS}/dU_{DS} kann jedoch durch die angelegte Spannung U_{BG} beeinflusst werden. Aus der Ausgangskennlinie ist ebenfalls ersichtlich, dass nur geringfügige I_{DS} im Falle von positiven U_{BG} erreicht werden. Im gewählten Spannungsbereich von U_{DS} weisen die nGFETs keinen Sättigungsbereich auf. Im Allgemeinen besitzen GFETs auf Grund ihrer

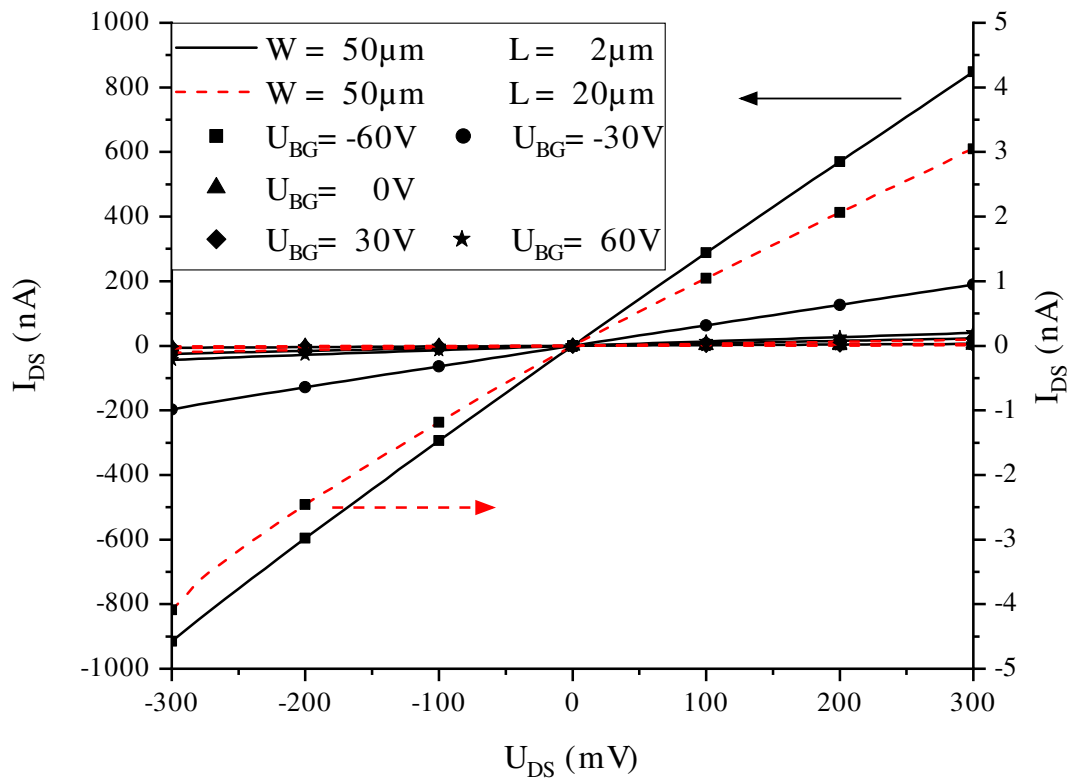


Abb. 3.2.: Ausgangskennlinie zweier nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nomineller Kanalweite $W = 50 \mu\text{m}$ und nomineller Kanallänge $L = 2 \mu\text{m}$ (linke Skala) respektive $L = 20 \mu\text{m}$ (rechte Skala)

ambipolaren Charakteristik nur eine leichte Sättigung; eine solche wurde bspw. von Meric et al. demonstriert. Hierbei weist der GFET von Meric et al. einen unipolaren Leitfähigkeitsbereich auf, während die Ladungsträger ihre Sättigungsgeschwindigkeit erreichen [106]. Auf Grund des dicken SiO_2 -Dielektrikums der nGFETs würde der Bereich der Ausgangskennlinie mit einem unipolaren Leitfähigkeitsbereich jedoch wesentlich geringer ausfallen, sodass nur ein sehr kleiner Sättigungsbereich zu erwarten ist [106].

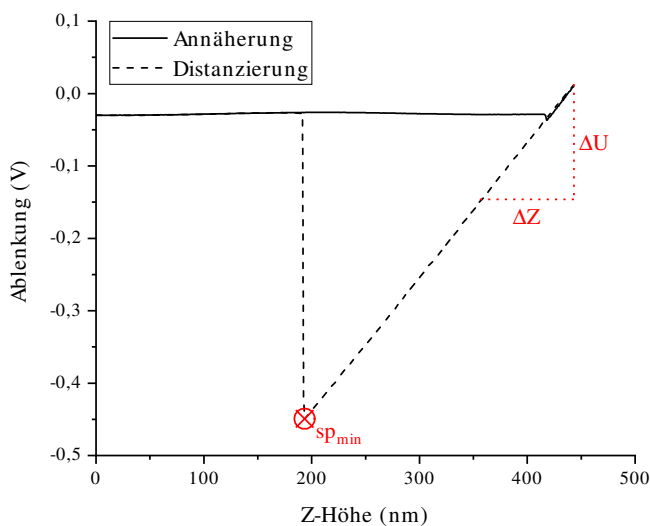
3.2 Rasterkraftmikroskopie

Um die auf Basis der elektrischen Analyse getroffene Hypothese eines zweilagigen nanokristallinen Graphen zu bestätigen, wurde eine strukturelle Analyse durch die Rasterkraftmikroskopie (AFM) durchgeführt. Um eine möglichst exakte Bestimmung der Graphendicke im Kanalbereich der Transistoren durchzuführen, sollte idealerweise der Kontakt-Modus eines AFM verwendet werden [107, 108]. Hierfür wurde zunächst eine mechanische Analyse durchgeführt, um festzustellen, welche Anpresskraft der Messspitze zu einer Zerstörung des nG führt. Im Anschluss

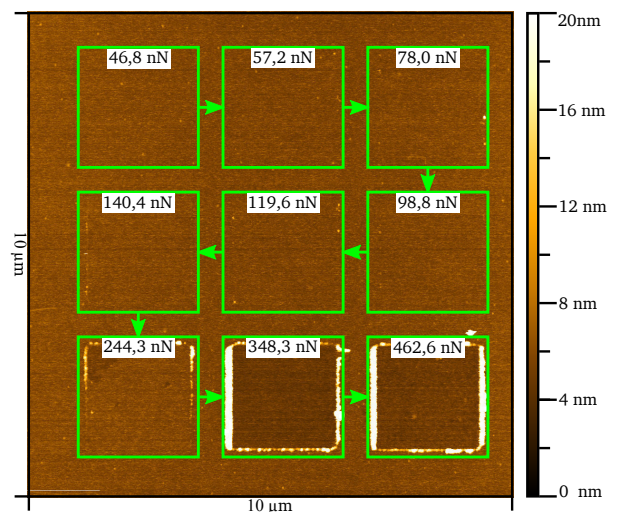
wurde dann die Schichtdicke des nG im Kanalbereich der nGFETs bestimmt. Final wurden Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie (CS-AFM)-Messungen des nG durchgeführt.

3.2.1 Mechanische Analyse

Für die Untersuchung der mechanischen Stabilität des nG auf dem SiO_2 wurde zunächst die Anpresskraft der Messspitze kalibriert. Es wurde eine Messspitze mit Federkonstante $k_s = 0,2 \frac{\text{N}}{\text{m}}$ und Spitzenradius $r_s < 25 \text{ nm}$ verwendet. Durch Annäherung und anschließender erneuter Distanzierung der Messspitze von der Probenoberfläche kann eine Piezomotor Z-Höhen-Ablenkung-Messkurve zur Kalibrierung der Anpresskraft bestimmt werden. Diese wurde an einer Probe mit nG auf der Oberfläche bestimmt und ist in Abb. 3.3a gezeigt. In diesem Falle besitzt die von der 4-Quadrantendiode gemessene Ablenkung des Lasers bei keinem Kontakt der Messspitze mit der Probenoberfläche einen *Offset* von $-0,03 \text{ V}$. Nach einer Annäherung der Messspitze um etwa 425 nm gelangt diese in Kontakt mit dem nG, wobei sich die Ablenkungsspannung durch die Verbiegung des Spitzenhalters verändert. Durch die Regelgröße des Sollwerts der Ablenkungsspannung (sp) kann daraufhin die Anpresskraft der Messspitze gesteuert werden. Bei der anschließenden Distanzierung der Messspitze von der Probenoberfläche haftet diese durch adhäsive Kräfte bis zu einer minimalen Ablenkungsspannung von $sp_{\min} = -0,45 \text{ V}$ an. In diesem Falle entsprechen die Summen der Kräfte, welcher auf das nG wirken annähernd $F = 0 \text{ N}$. Bei weiterer Distanzierung der Messspitze löst sich abrupt der Kontakt zu dem nG auf der Probenoberfläche. Nach J. Lievonen kann die Anpresskraft der Messspitze aus der zurückgelegten



(a) Z-Höhen-Ablenkung-Messkurve zur Kalibrierung der Anpresskraft der Messspitze auf nanokristallinem Graphen



(b) Mechanische Stabilität von nanokristallinem Graphen auf Siliciumdioxid bei verschiedenen Anpresskräften der Messspitze

Abb. 3.3.: Kalibrierung der Anpresskraft der Messspitze durch Z-Höhen-Ablenkung-Messkurve und anschließende Bestimmung der mechanischen Stabilität des nanokristallinen Graphen auf Siliciumdioxid

Z-Höhe des Piezomotors und der von der 4-Quadrantendiode gemessenen Ablenkungsspannung des Lasers nach folgender Gleichung kalibriert werden [109]:

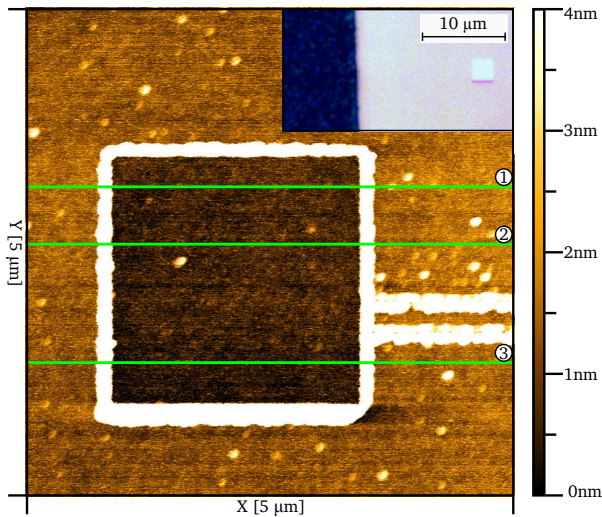
$$F = (sp - sp_{min}) \cdot \frac{\Delta Z}{\Delta U} \cdot k_s = (sp + 0,45 \text{ V}) \cdot 519,8 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot 0,2 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (3.1)$$

Nach der Kalibrierung wurden neun $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ große Kontakt-AFM-Messfelder mit unterschiedlichen Anpresskräften der Messspitze erzeugt. Anschließend wurde eine AFM-Messung im intermittierenden Modus durchgeführt, um potenzielle Beschädigungen in den einzelnen Messfeldern zu detektieren.

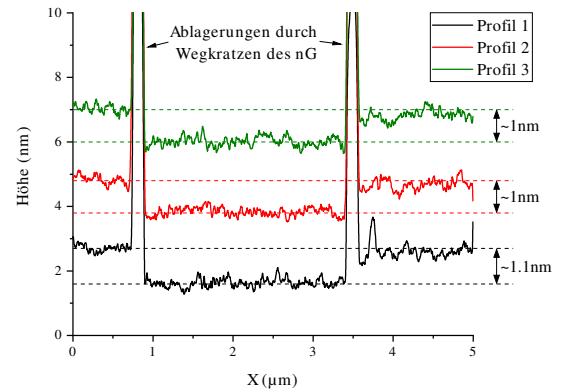
Aus dieser Messung ergibt sich, dass keine Beschädigung des nG bis zu einer Anpresskraft von $F = 140,4 \text{ nN}$ auftritt. Es ist jedoch zu beobachten, dass vereinzelte Partikel bereits ab einer Anpresskraft $F = 78 \text{ nN}$ zu den Rändern der Messfelder geschoben werden. Dementsprechend handelt es sich bei diesen schwach gebundenen Partikeln aller Wahrscheinlichkeit nach um beim atmosphärischen Transport eingefangene Staubpartikel. Erste Abrasionserscheinungen treten hingegen ab einer Anpresskraft von $F = 244,3 \text{ nN}$ in der oberen linken Ecke des Messfeldes auf. Diese Anpresskraft entspricht in etwa einem Zehntel der Kraft, welche von Lee et al. [110] durch Indentationstests, d.h. bei einer vertikalen Belastung einer Graphen-Membran, festgestellt wurde. Im Falle der durchgeführten Messungen wirkte auf Grund der Bewegung der Messspitze jedoch eine zusätzliche Belastung durch laterale mechanische Kräfte. Nichtsdestotrotz ist die reduzierte mechanische Stabilität des nG auf dem SiO_2 ein erstes Indiz für eine höhere Anzahl an Kristalldefekten, bspw. durch Korngrenzen. Ein Nachweis für die Reduktion der mechanischen Stabilität von Graphen auf Grund von Korngrenzen wurde bspw. von A. Shekhawat und R. O. Ritchie erbracht [111].

3.2.2 Bestimmung der Schichtdicke

Auf Basis der vorangegangenen Analyse wurde zur Bestimmung der Anzahl an gestapelten Graphenlagen ein Teilbereich des nG bis zur SiO_2 -Oberfläche freigekratzt. Hierbei lagert sich ein Großteil des abgekratzten nG an den Kanten ab. Die Entfernung des nG wurde in der Nähe des Metallkatalysators durchgeführt. Die auf diese Weise generierte diskrete Stufe wurde anschließend mit einem geringen Anpressdruck ($F = 46,8 \text{ nN}$) vermessen, wie in Abb. 3.4a dargestellt. Wegen der vorangegangenen Entfernung des nG mit der identischen AFM-Messspitze zeigt sich durch Abstumpfung und/oder Kohlenstoff-Anlagerungen an derselben eine Verschlechterung der Messauflösung, welche sich durch Messartefakte darstellt und die lateralen Abmessungen entsprechend stark verbreitert. Zusätzlich zeigt der Bildeinsatz von Abb. 3.4a den Metallkatalysator als auch das von nG freige kratzte Areal. In diesem Falle wird das nG auf Grund der erzeugten diskreten Kante und der Kombination mit einer passenden Dicke des SiO_2 -Untergrundes im Lichtmikroskop ersichtlich [75].



(a) Topologiemessung des von nanokristallinem Graphen freige kratzten Areals



(b) Um jeweils 2 nm in der Höhe versetzte Höhenprofile des von nanokristallinem Graphen (nG) freige kratzten Areals

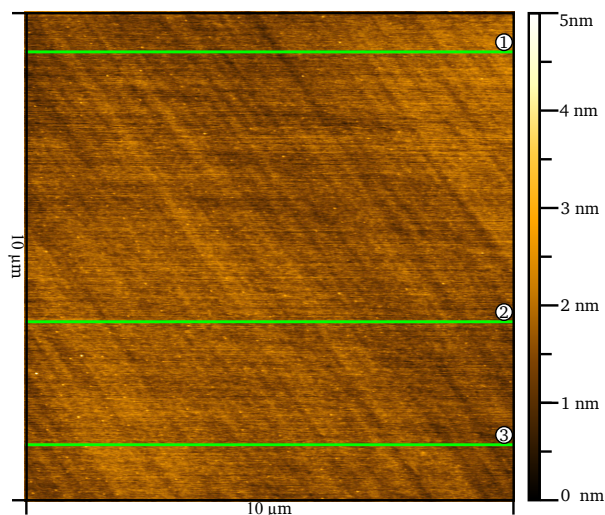
Abb. 3.4.: Höhenbestimmung des nanokristallinen Graphen durch mechanische Entfernung eines Teilareals

Abb. 3.4b zeigt die aus dieser Messung extrahierten Höhenprofile, woraus sich eine Schichtdicke des nanokristallinen Graphen von 1 nm bis 1,1 nm ergibt. Unter Berücksichtigung von Messungenauigkeiten, welche bspw. durch eine oberflächlich adsorbierte Monolage von Wasser (H_2O) [107] und/oder einem zu gering gewählten Anpressdruck der Messspitze [108] auftreten können, und dem Basalebenenabstand von Graphit in Höhe von $3,35 \text{ \AA} = 0,335 \text{ nm}$ [76], ergibt sich somit eine Anzahl von zwei bis drei Graphenlagen. In Anbetracht der elektrischen Analyse mit stark ausgeprägtem Stromverhältnis I_{on}/I_{off} bestätigt diese Messung die Existenz von zweilagigem Graphen.

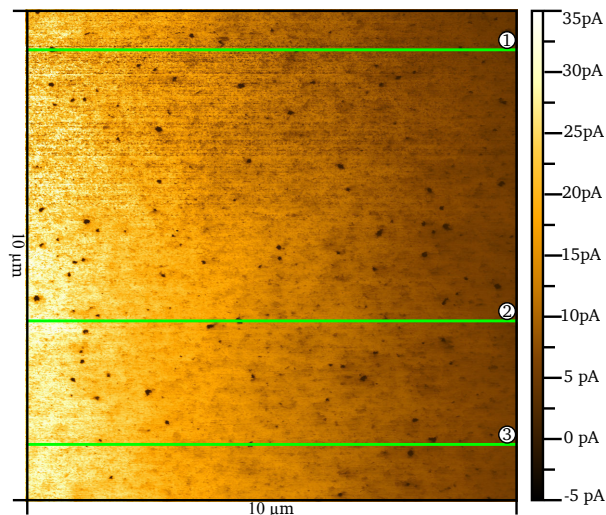
3.2.3 Elektrische und topologische Untersuchung der Oberfläche

Zur Verifikation, dass der elektrische Kontakt zwischen den Metallkatalysatorpads auf einer Graphenschicht beruht, wurde diese im Kontakt-Modus bei geringem Anpressdruck ($F = 46,8 \text{ nN}$) durch die CS-AFM analysiert. Hierbei wird simultan zu der topologischen Vermessung die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche untersucht. Zu diesem Zwecke wurde der linksseitig vom Messfeld liegende Metallkatalysator mit einem Potential von $U_{Kat} = 0 \text{ V}$ geerdet, während an der Messspitze ein Spannung von $U_{tip} = -1 \text{ µV}$ angelegt wurde.

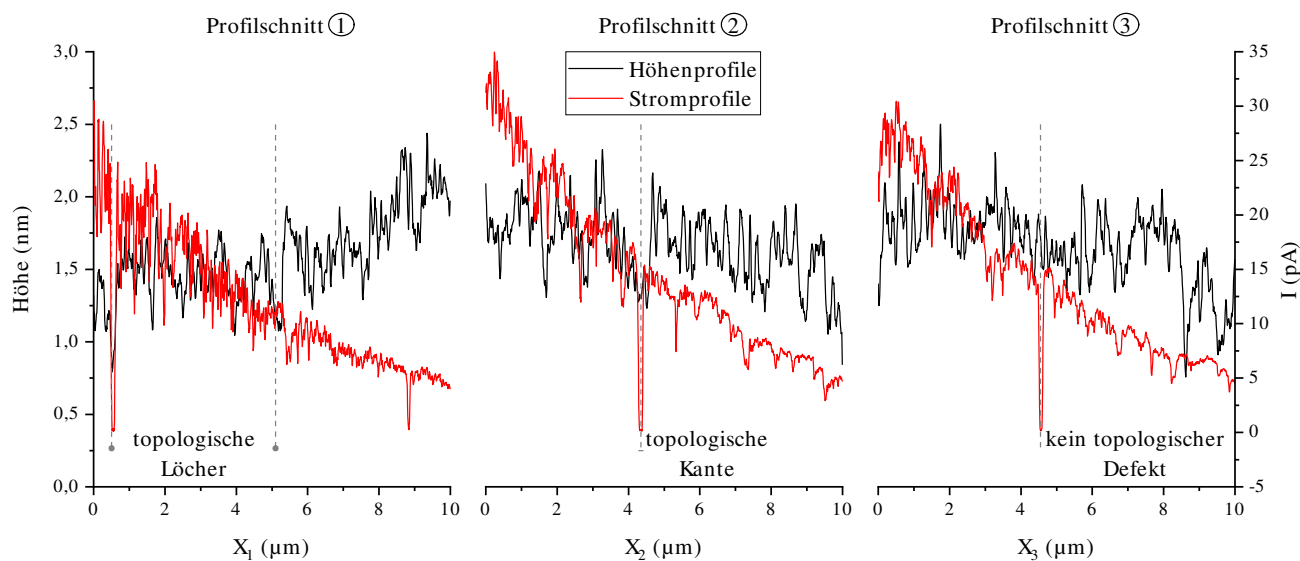
Abb. 3.5a und 3.5b zeigen sowohl die Messergebnisse der topologischen Vermessung als auch des Stromflusses durch die nanokristalline Graphenschicht. Die topologische Vermessung zeigt eine vergleichsweise homogene Schicht mit einer Oberflächenrauigkeit von $R_{rms,nG} = 0,346 \text{ nm}$. Im Vergleich zu der Oberflächenrauigkeit des SiO_2 in Höhe von $R_{rms,SiO_2} = 0,292 \text{ nm}$ bedeutet dies nur eine geringfügige Änderung derselben [89]. Die gemessene Oberflächenrauigkeit gibt



(a) Oberflächenmessung des nanokristallinen Graphen



(b) Stromfluss durch die Schicht des nanokristallinen Graphen bei einer Messspitzenspannung $U_{tip} = -1 \mu V$ und linksseitig zum Messfeld liegendem Metallkatalysator mit Massepotential $U_{Kat} = 0 V$



(c) Korrelation der Oberflächenmessung mit dem Stromfluss entlang der drei grünen Profilschnitte aus Abb. 3.5a und 3.5b

Abb. 3.5.: Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie-Messung des nanokristallinen Graphen und Korrelation von elektrischen und topologischen Defekten

ein weiteres Indiz für die Herstellung von Graphen; so liegt die Oberflächenrauigkeit $R_{rms,nG}$ in der Nähe des Basalebenezustandes von Graphen ($3,35 \text{ \AA} = 0,335 \text{ nm}$) [76], wohingegen die Dicke einer Monolage von SiO_2 und somit auch der Abstand zwischen zweien in etwa $\approx 3 \text{ \AA} = 0,3 \text{ nm}$ beträgt [112]. Des Weiteren befinden sich auf der Oberfläche auch keine anderen Kohlenstoffallotrope wie bspw. Kohlenstoffnanoröhren. Aus der CS-AFM-Messung kann ein Stromfluss für die fast vollständige Schicht des nanokristallinen Graphen detektiert werden. Der Stromfluss zeigt entsprechend der Elektrodenanordnung einen negativen Gradienten von der linken zur rechten Seite. Zusätzlich zeigen sich jedoch auch viele kleinere Schwankungen des detektierten Stromflusses, wobei Gebiete mit höherem Stromfluss in direkter Nachbarschaft zu Gebieten mit geringerem Stromfluss liegen. Diese Schwankungen des Stromflusses deuten Potentialbarrieren innerhalb des nG an, die durch eine hohe Anzahl an Korngrenzen hervorgerufen werden können. Dementsprechend ergibt sich eine hohe Anzahl an Graphen-Kristalliten mit geringer Korngröße.

Zum besseren Verständnis der vollständig isolierenden Abschnitte des nG wurden an identischen Positionen der Y-Achse Profilschnitte erzeugt, um die topologischen Informationen mit den elektrischen Daten zu korrelieren. Die Höhenprofile geben in diesem Falle nur eine relative Information, da keine Messung des SiO_2 -Untergrundes vorhanden ist. Die Profilschnitte sind in chronologischer Reihenfolge in Abb. 3.5c abgebildet. Eine Analyse des isolierenden Abschnittes bei $X_1 \approx 0,5 \text{ }\mu\text{m}$ des ersten Profilschnittes zeigt, dass dieser auf einem topologischen Loch in der Schicht beruht. Im Falle eines ähnlich tiefen topologischen Loches bei $X_1 \approx 5 \text{ }\mu\text{m}$ ist jedoch weiterhin ein Stromfluss feststellbar. Dies deutet auf Schichtinhomogenitäten mit einer Mischung aus zweilagigem als auch dreilagigem Graphen hin. Vergleichbare Inhomogenitäten der Graphenlagenanzahl sind auch von der CVD-Herstellung von Graphen auf Nickel (Ni)-Oberflächen bekannt [52, 113–115]. Aus dem Anstieg der Höhe im ersten Profilschnitt kann auf Grund des geringen Stromflusses jedoch keine Korrelation zum Widerstand gefunden werden. Im zweiten Profilschnitt zeigt sich ebenfalls ein abrupter Abriss des Stromflusses bei $X_2 \approx 4 \text{ }\mu\text{m}$, wobei an dieser Stelle eine topologische Kante existiert. Im Falle der isolierenden Stelle des dritten Profilschnittes bei $X_3 \approx 4,5 \text{ }\mu\text{m}$ ist hingegen kein topologischer Defekt auffindbar. Demzufolge muss der Stromfluss an dieser Stelle anderweitig unterbrochen werden, wie bspw. durch eine Potentialbarriere. Des Weiteren kann auch für die vielen kleinen Schwankungen des Stromflusses nur eine begrenzte Korrelation mit der Oberflächenstruktur des nanokristallinen Graphen hergestellt werden.

3.3 Raman-Spektroskopie

Einen weiteren Nachweis für die Herstellung von nanokristallinem Graphen liefert die Raman-Spektroskopie. Abb. 3.6 zeigt je zwei exemplarische Raman-Spektren von verschiedenen nGFETs, welche unter Verwendung des PMMA-unterstützten CCVD-Prozesses auf SiO_2 - und

Siliciumnitrid (Si_3N_4)-Backgate-Dielektrika hergestellt wurden. Die Raman-Spektren für die Proben mit SiO_2 -Dielektrika wurden an der *Universität Siegen* bei Prof. M.C. Lemme gemessen. Hierbei kam ein *WITec alpha 300R*, ausgestattet mit einem grünen 532 nm Laser, zum Einsatz. Die Proben mit Si_3N_4 wurden hingegen bei PD Dr. E. Ionescu an der *TU Darmstadt* bei der Arbeitsgruppe *Disperse Feststoffe* an einem *Horiba HR 800*, ausgestattet mit einem roten 632,8 nm Laser, durchgeführt. Auf Grund der unterschiedlichen Wellenlängen des Lasers ergeben sich unterschiedliche Wellenzahlen für die Positionen der D-, 2D- und D+D'-Peaks [61, 63, 116]. Die Raman-Spektren wurde auf einer Fläche von ungefähr $1\text{ }\mu\text{m}^2$ im Kanalbereich zwischen zwei Metallkatalysatorstrukturen akquiriert.

Aus den Raman-Spektren zeigen sich deutlich die Signaturen des G-Peaks bei einer Wellenzahl von $\approx 1605\text{ cm}^{-1}$ und des D-Peaks bei Wellenzahlen von $\approx 1330\text{ cm}^{-1}$ (roter Laser) bzw. $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ (grüner Laser). Die starke Präsenz des D-Peaks, welcher auf kristalline Unordnung bspw. an Korngrenzen hinweist [117], deutet dabei auf ein defektreiches Graphen hin. Im Vergleich mit den Graphen Raman-Spektren von Ferrari et al. zeigt sich weiterhin, dass der G-Peak eine etwa 20 cm^{-1} höhere Wellenzahl aufweist als für einkristallines Graphen üblich [62]. Nach

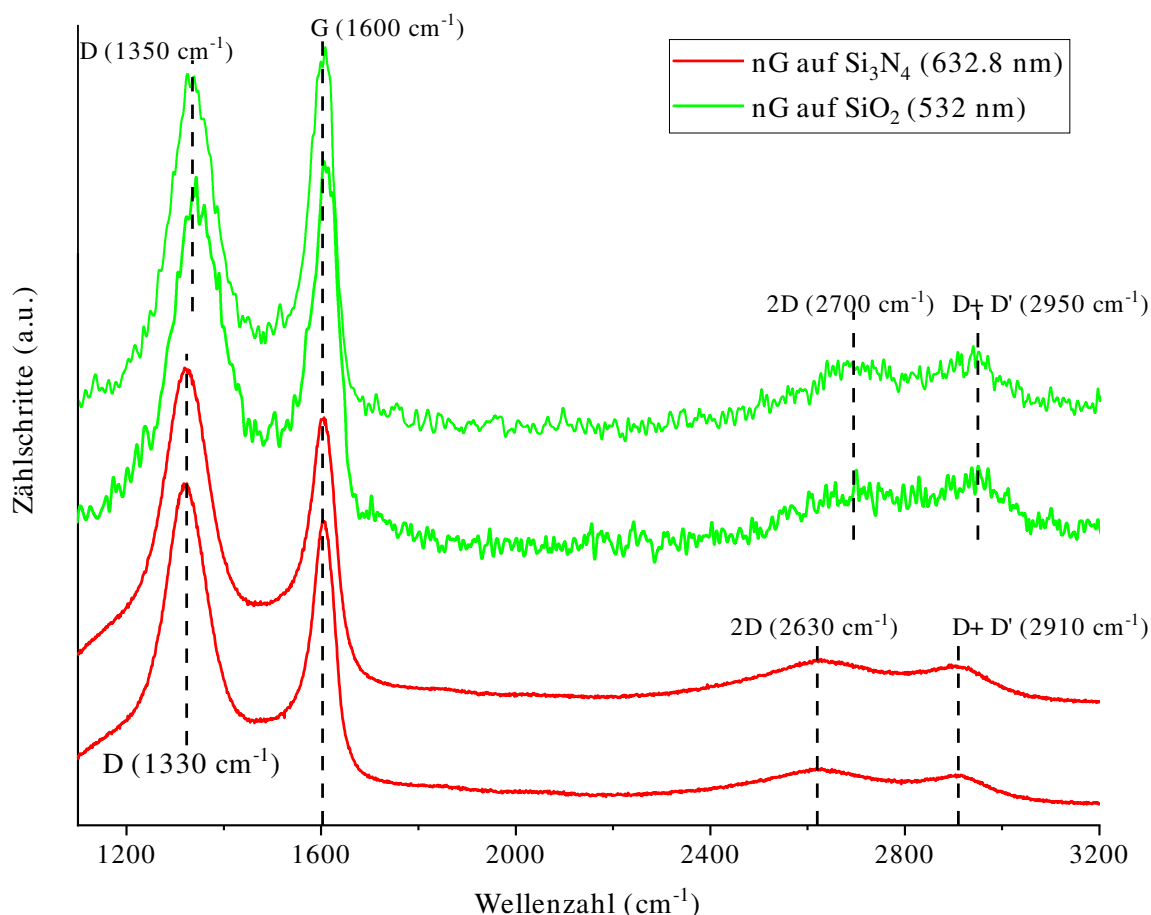


Abb. 3.6.: In der Zählschritte-Achse versetzte Raman-Spektren des nanokristallinen Graphen (nG) auf Siliciumdioxid (SiO_2) und Siliciumnitrid (Si_3N_4)

der Arbeitsgruppe von Schmidt et al., welche ebenfalls nanokristallines Graphen untersucht hat, erklärt sich die höhere Wellenzahl durch Superposition mit dem durch Kettendefekte erzeugten sekundären D'-Peak bei 1620 cm^{-1} [117]. Die hohe Wellenzahl des G-Peaks bei $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ bezeugt weiterhin die Nanokristallinität des hergestellten Graphen; so würde die Wellenzahl des G-Peaks bei einer Amorphisierung durch einen ansteigenden sp^3 -Kohlenstoffanteil bis auf 1510 cm^{-1} absinken [62, 118].

Auf Grund der hohen Anzahl an Defekten, repräsentiert durch den D- und D'-Peak, ergibt sich außerdem eine starke Dämpfung des typischerweise intensiven 2D-Peaks bei $\approx 2630\text{ cm}^{-1}$ (rot) bzw. $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ (grün) [62, 117]. Des Weiteren entsteht zusätzlich der D+D'-Peak bei $\approx 2910\text{ cm}^{-1}$ (rot) respektive $\approx 2950\text{ cm}^{-1}$ (grün). Ähnliche Raman-Spektren für nanokristallines Graphen werden außerdem von den Forschungsgruppen von Turchanin et al., Zhang et al. sowie Kumar et al. gezeigt [82, 119, 120].

Des Weiteren wurden mit der Anregungswellenlänge von 532 nm Flächenmessungen der Intensitäten des G-Peaks bei 1605 cm^{-1} als auch des 2D-Peaks bei 2700 cm^{-1} durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 3.7 dargestellt. Den Flächenmessungen ist zu entnehmen, dass das Wachstum des nanokristallinen Graphen präferiert zwischen den Flächen des Metallkatalysators stattfindet; so ist zu betrachten, dass die Intensitäten des G-Peaks wie auch 2D-Peaks am oberen wie auch unteren Ende der Abbildung mittig zwischen den Katalysatorbereichen am schwächsten sind. Außerdem ist zu erkennen, dass die Intensität des G-Peaks im Randbereich der Katalysatorpads am höchsten ist.

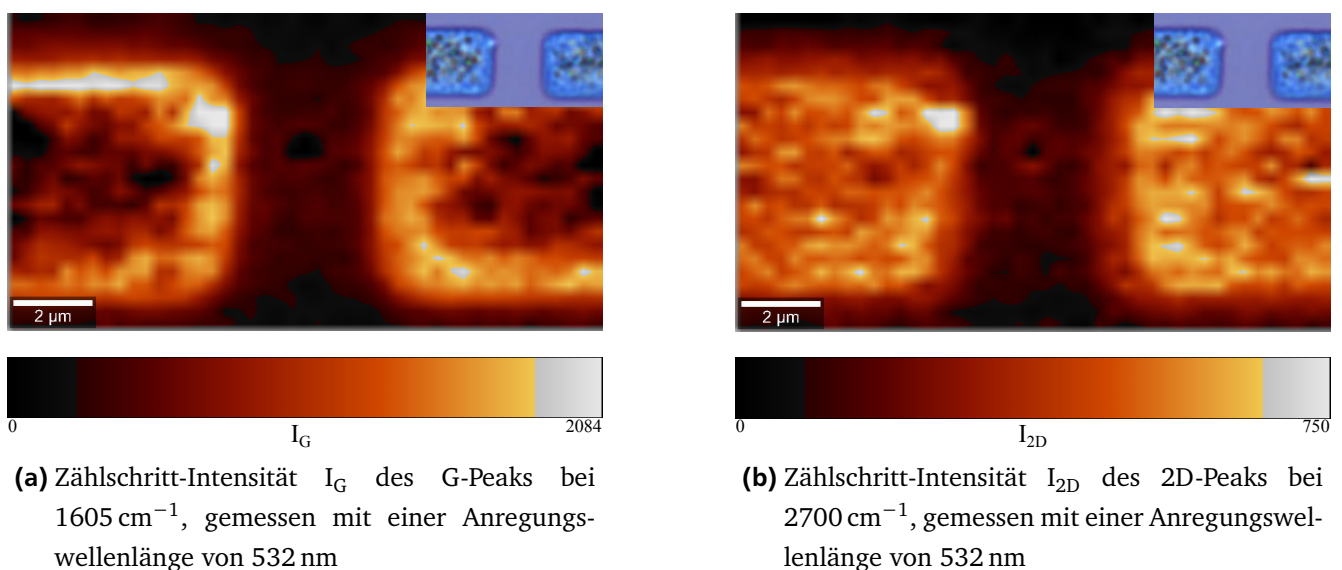


Abb. 3.7.: Flächenmessung der Zählschritt-Intensitäten I_G (1605 cm^{-1}) und I_{2D} (2700 cm^{-1}) bei einem nGFET auf SiO_2 , gemessen mit Anregungswellenlänge von 532 nm

3.4 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie

Auf Basis der Raman-Spektren wurde entschieden, die C-C sp^2 -Kohlenstoffbindung zu untersuchen, um eine mögliche Funktionalisierung des Graphen zu analysieren. Zu diesem Zwecke wurden in Kollaboration mit der *Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt (PTB)* Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)-Messungen an der Photonenquelle des Elektronenspeicherrings *BESSY II* in Berlin durchgeführt. Durch bindungsspezifische Absorptionskanten kann hierbei eine Funktionalisierung festgestellt werden. Um das Absorptionsspektrum des *in situ* gewachsenen nanokristallinen Graphen zu vergleichen, wurden zusätzlich Referenzproben vermessen. Hierfür wurde ein von *Graphenea* auf ein thermisch oxidiertes SiO_2/Si -Substrat transferiertes Graphen, sowie in Wasser dispergiertes Graphenoxid (GO) erworben. Zur Vermessung via NEXAFS wurde das GO am *IHTN* ebenfalls auf ein zuvor von Wasseradsorbaten befreites SiO_2/Si -Substrat aufgebracht.

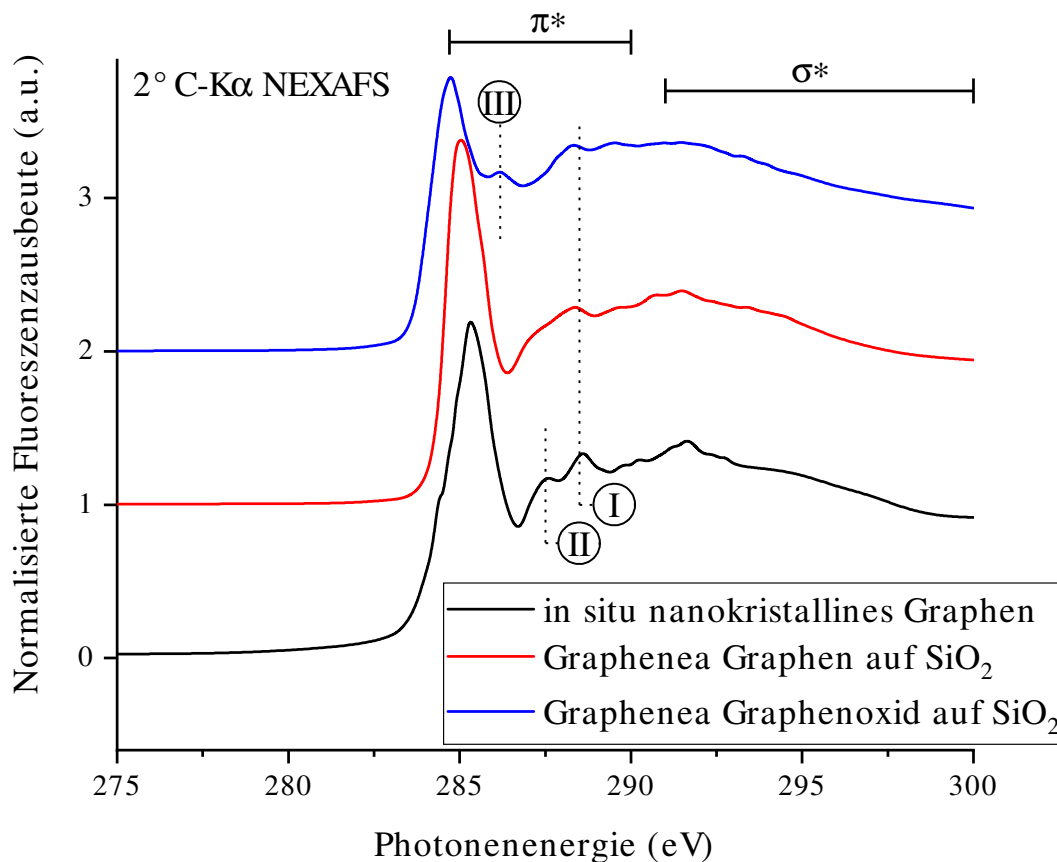


Abb. 3.8.: Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie-Messungen des *in situ* nanokristallinen Graphen und von Referenzproben von *Graphenea* Graphen sowie Graphenoxid auf Siliciumdioxid (SiO_2)

Abb. 3.8 zeigt die NEXAFS-Spektren normalisiert auf die Fluoreszenzausbeute im Photonenenergiebereich zwischen 297 eV bis 300 eV. Der Einfall der Röntgenstrahlung erfolgte unter einem streifenden Einfallswinkel von 2° . Für alle drei Proben kann eine π^* Absorption bei ≈ 285 eV entdeckt werden, welche unter Beachtung des streifenden Einfallswinkels von 2° die flache molekulare Orientierung von Graphen auf der Oberfläche bestätigt [121–123]. Aus dem Absorptionsverhältnis π^*/σ^* kann auf den sp^2 -Kohlenstoffanteil geschlossen werden [124]. Das höchste Verhältnis von $\pi^*/\sigma^* = 1,69$ ergibt sich für das Graphen von *Graphenea*, gefolgt vom *in situ* nanokristallinen Graphen mit $\pi^*/\sigma^* = 1,54$. Das niedrigste Verhältnis mit $\pi^*/\sigma^* = 1,30$ ergibt sich für das mit Sauerstoff funktionalisierte Graphenoxid.

Zusätzlich zu dem variierenden sp^2 -Kohlenstoff können den Absorptionsspektren noch einige weitere Informationen entnommen werden. So weisen alle Spektren eine Absorption bei 288,6 eV (I) auf. Im Vergleich mit der Publikation von Preobrajenski et al. kann diese Absorption mit Rückständen von Übergangsmetallen in Verbindung gebracht werden [125], welche entweder durch den CVD-Wachstumsprozess mit Kupfer oder Nickel [126, 127] oder durch die chemische Exfoliation mit Kaliumpermanganat [128] entstehen. Im Falle des nanokristallinen Graphen kann diese Vermutung auch durch Spektren von Nickelcarbid, welches sich während der Abkühlphase der CCVD bildet, bestätigt werden [124, 129]. Im Falle des nanokristallinen Graphen ist zusätzlich eine kleine Absorptionsspitze bei 287,5 eV (II) ersichtlich. Unter Berücksichtigung der Verwendung von Stickstoff (N_2) als Inertgas während dem Herstellungsprozess weist diese Absorption auf eine geringfügige Dotierung mit Stickstoff hin [123, 130]. Das Graphenoxid hingegen weist bei einer Energie von 286,5 eV (III) eine deutliche Absorptionsspitze im Vergleich zu den NEXAFS-Spektren des nanokristallinen Graphen sowie *Graphenea* Graphen auf. Diese Absorptionsspitze ist auf die Funktionalisierung des Graphenoxides mit -OH-Gruppen und/oder Sauerstoff zurückzuführen [131]. Diesbezüglich kann keine solche Funktionalisierung für das *Graphenea* Graphen sowie für das *in situ* hergestellte nG festgestellt werden.

Zusammenfassung

Die Materialcharakterisierung bestätigt die erfolgreiche Herstellung von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren durch die Optimierung des CCVD-Prozesses mit einer zusätzlichen PMMA-Kohlenstoffquelle. Der Nachweis einer zwei- bis dreilagigen nanokristallinen Graphenschicht ergibt sich dabei aus:

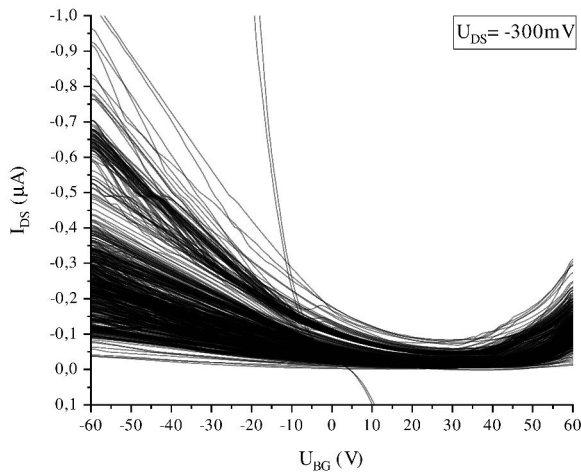
1. **Vorläufigen elektrischen Messungen**, welche funktionale Feldeffekttransistoren mit ambipolarem Verhalten und nominellen Kanallängen bis zu 20 μm zeigen.
2. **AFM-Messungen**, welche eine elektrisch leitfähige Schicht mit stark variablem Stromfluss und eine Schichtdicke von 1 nm aufweisen.
3. **Raman-Spektren**, welche eine für nanokristallines Graphen typische Signatur besitzen und Flächenmessungen, die dies im gesamten Kanalgebiet der nGFETs bestätigen.
4. **NEXAFS-Messungen**, welche einen hohen C-C sp^2 -Kohlenstoffanteil und eine flache Orientierung des nanokristallinen Graphen auf dem Dielektrikum bestätigen sowie ähnliche NEXAFS-Spektren zu Referenz-Graphen von *Graphenea* aufweisen.
5. Der früheren Erkenntnis der erfolgreichen Herstellung von *in situ* Graphen durch die CCVD ohne PMMA, welches u.a. durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und eine TEM-Gitterabbildung bestätigt wurde [50].

4 Ausbeute und Massenfertigung von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren

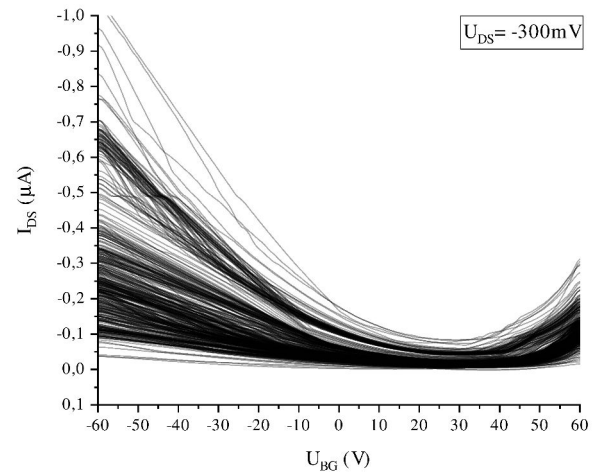
Um eine für eine Anwendung kostengünstige Herstellung von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) zu erzielen, wurde die Ausbeute und Massenfertigung dieser analysiert. Hierfür wurden 524 nGFETs auf einem etwa 250 nm dicken Siliciumdioxid (SiO_2) mit nomineller Kanalweite $W = 20 \mu\text{m}$ und nomineller Kanallänge $L = 3 \mu\text{m}$ aus den Achsenkreuzen des Layouts evaluiert. Die Evaluation erfolgte durch *Backgate*-Eingangskennlinien, welche am atmosphärischen Messplatz mit dem *Keithley SCS4200* gemessen wurden. Es wurde eine Spannung zwischen *Drain* und *Source* (U_{DS}) von $U_{DS} = -300 \text{ mV}$ verwendet. Die Spannung am *Backgate* (U_{BG}) wurde kontinuierlich von $U_{BG} = -60 \text{ V}$ nach $U_{BG} = 60 \text{ V}$ variiert.

4.1 Ausbeute von nGFETs

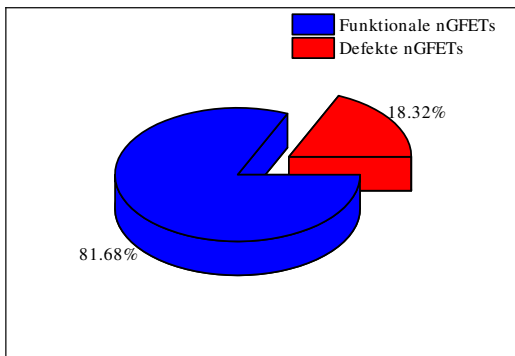
Abb. 4.1a zeigt die gemessenen *Backgate*-Eingangskennlinien aller nGFETs. Ein Großteil der nGFETs weist ein ambipolares Verhalten des Stromflusses zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) auf. Ein geringfügiger Anteil an nGFETs zeigt hingegen einen Strom I_{DS} proportional zu dem Verlauf der *Backgate*-Spannung U_{BG} . Dieser Verlauf der Eingangskennlinie ergibt sich aus einem dielektrischen Versagen, welches ebenfalls durch Messung des Stromes I_{BG} bestätigt wird. Auf Basis des Layouts sind die einzelnen nGFETs des Achsenkreuzes elektrisch miteinander verbunden, weswegen alle nGFETs in der Nähe eines nGFET mit dielektrischem Versagen als defekt klassifiziert wurden. Dies wurde aufgrund des elektrischen Einflusses des defekten nGFET auf die Eingangskennlinie der theoretischen funktionalen nGFETs entschieden. Daraus folgend ergibt sich die reduzierte Anzahl von 428 funktionalen nGFETs in Abb. 4.1b. Dies entspricht einem Anteil an funktionalen Bauelementen in Höhe von etwa 81 % (vgl. Abb. 4.1c). Smith et al. haben die Ausbeute von transferiertem Graphen untersucht, wobei eine vergleichbare Ausbeute unter Verwendung von 4500 Bauelementen eines 100 mm Substrates ermittelt wurde [95]. Bei einer von Rahimi et al. durchgeführten Statistik von 550 zufällig ausgewählten Graphen-Bauelementen wurde hingegen eine geringfügig niedrigere Ausbeute von 74 % ermittelt [94, 95].



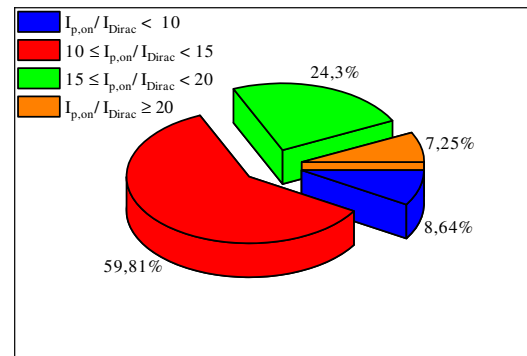
(a) Backgate-Eingangskennlinien von 524 nGFETs ($W=20\text{ }\mu\text{m}$; $L=3\text{ }\mu\text{m}$) bei $U_{DS} = -300\text{ mV}$



(b) Backgate-Eingangskennlinien der funktionalen 428 nGFETs ($W=20\text{ }\mu\text{m}$; $L=3\text{ }\mu\text{m}$) bei $U_{DS} = -300\text{ mV}$



(c) Kuchendiagramm der Ausbeute an nGFETs



(d) Kuchendiagramm des I_{on}/I_{off} Verhältnisses der funktionalen nGFETs

Abb. 4.1.: Statistische Evaluation von 524 nominell identischen nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit $W = 20\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ der Achsenkreuze durch Backgate-Eingangskennlinien

4.2 Stromverhältnis der nGFETs

Von den verbleibenden 428 nGFETs wurde das Stromverhältnis des Löcherstromes $I_{p,on|U_{BG}=-60\text{ V}}/I_{Dirac}$ bestimmt. Dieses wurde auf Grund der atmosphärischen Dotierung der nGFETs, welches die Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) nach rechts verschiebt, gewählt. Das Löcherstromverhältnis zeigt eine größere Variation, wie im Kuchendiagramm in Abb. 4.1d dargestellt ist. Der größte Anteil von etwa 60 % der funktionalen nGFETs besitzt ein Stromverhältnis zwischen $10 \leq I_{p,on|U_{BG}=-60\text{ V}}/I_{Dirac} < 15$, wohingegen ein weiteres Viertel zwischen $15 \leq I_{p,on|U_{BG}=-60\text{ V}}/I_{Dirac} < 20$ liegt. Der verbleibende Anteil von ca. 15 % verteilt sich gleichmäßig auf ein geringeres oder höheres Stromverhältnis $10 > I_{p,on|U_{BG}=-60\text{ V}}/I_{Dirac} \geq 20$. Die Varia-

tion des Stromverhältnisses deutet auf Materialunterschiede im nanokristallinen Graphen (nG) hin. Diese Unterschiede können sich bspw. aus Schwankungen der Anzahl an Graphenlagen bzw. der Schichtdicke ergeben [43]. Weitere Ursachen können jedoch auch die Korngrößen der Graphen-Kristallite oder auch Defekte an Korngrenzen sein [132, 133].

4.3 Dotierung der nGFETs

Außerdem wurde die Homogenität der Dotierung der funktionalen nGFETs durch eine Analyse der Schwankungen der Spannungsposition von U_{Dirac} analysiert. Die statistische Verteilung derselben ist, in Form eines Balkendiagrammes, in Abb. 4.2 gezeigt. Annäherungsweise ist eine Gauß-Verteilung für U_{Dirac} in einem Bereich von $U_{\text{Dirac}} = 30 \text{ V} \pm 4 \text{ V}$ zu erkennen. Auf Grund der atmosphärischen elektrischen Charakterisierung, dies bedeutet ohne Ausschluss von Luftfeuchtigkeit ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$), ist der Erwartungswert der Verteilung zu einer positiven U_{BG} verschoben.

Eine ähnliche Analyse wurde von Smith et al. für Transfer-prozessierte Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) mit einem 92 nm dicken SiO_2 durchgeführt. Hierbei wurde jedoch zusätzlich die Position der GFETs auf dem 100 mm Wafer betrachtet [134]. In dieser Studie wurde eine Schwankung der Spannungsposition des Dirac-Punktes von $\Delta U_{\text{Dirac}} = \pm 3 \text{ V}$ festgestellt. Diese Schwankung wird in diesem Falle u.a. mechanischen Spannungen des Graphen, als auch der Dotierung durch Oberflächenadsorbate zugeschrieben [134].

Aus der vergleichbar großen Schwankung $\Delta U_{\text{Dirac}} = \pm 4 \text{ V}$ des *in situ* nG kann entsprechend eine homogene Dotierung desselben angenommen werden, insbesondere da diese auf einem 250 nm dicken SiO_2 hergestellt sind.

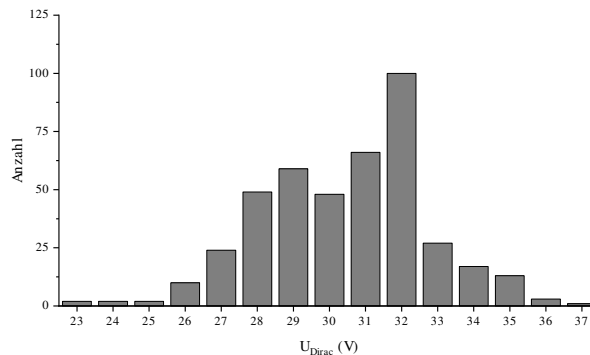


Abb. 4.2.: Verteilung der Spannungsposition des Dirac-Punktes U_{Dirac}

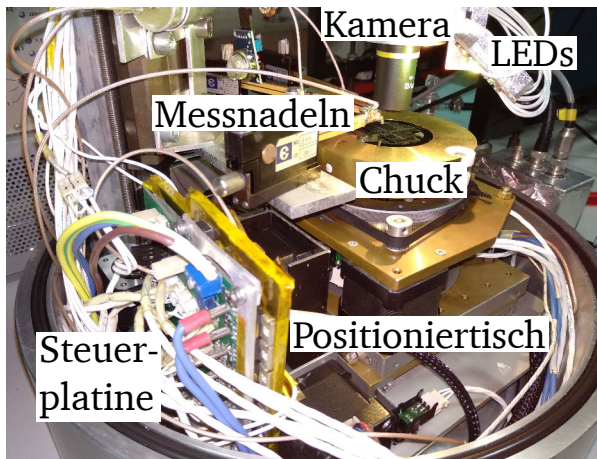
5 Elektrische Eigenschaften von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren in Vakuum

Um den Einfluss der Raumatmosphäre auf die elektrischen Eigenschaften der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFET) zu evaluieren, wurden elektrische Messungen unter Vakuumkonditionen durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurde ein in eine Vakuumkammer eingepasstes halbautomatisches Wafertestsystem konstruiert. Dieses selbstkonstruierte Testsystem wird auch im nachfolgenden Kapitel 6 für die Charakterisierung des Gasetektionsvermögens der nGFETs verwendet.

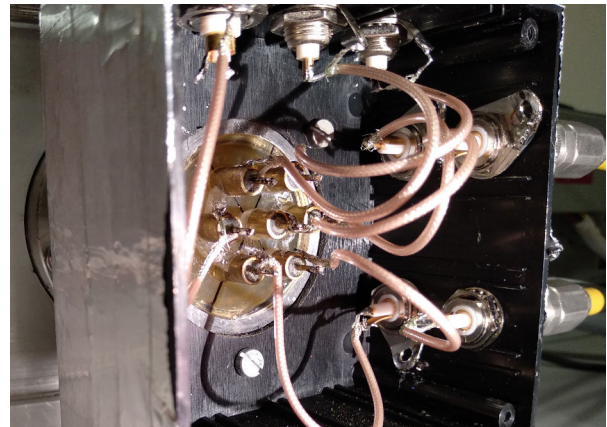
5.1 Konstruktion eines Vakuum-Wafertestsystems

Um die elektrischen Eigenschaften der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren unter Ausschluss der Raumatmosphäre, sowie unter kontrollierter Exposition zu verschiedenen toxischen Gasen und Dämpfen zu untersuchen, wurde ein geeignetes Wafertestsystem konstruiert. Dieses besteht aus einer Vakuumkammer eines *Plasmatherm 520* Trockenätzsystems und einem Glas-Exsikkator. Die Vakuumkammer wurde entsprechend mit einem elektrisch ansteuerbaren Wafer-Positioniertisch ausgestattet, wie in Abb. 5.1a ersichtlich. Abb. 5.1c zeigt den vollständigen Messaufbau mit der umgerüsteten Vakuumkammer inkl. Vakuumpumpstand, einem Massendurchflussregler (MFC) für die kontrollierte Zufuhr von Gasen und/oder Dämpfen, dem für die elektrische Charakterisierung verwendeten *HP 4156 Semiconductor Parameter Analyzer* und der rechnergestützten Ansteuerung. Durch den MFC ist es möglich, eine kontrollierte Atmosphäre unter reduzierten Druckbedingungen in der Vakuumkammer zu erzeugen. Die Konzentrationsbestimmung in der Vakuumkammer erfolgt durch Messung des Vakuumdrucks, wie im nachfolgenden Abschnitt 5.1.1 beschrieben. Der Vakuumdruck wird hierbei durch eine Wärmeleitungs- (Pirani-) und Kaltkathoden-Vakuummesszelle bestimmt. Eine vereinfachte Übersicht über das vollständige Vakuumsystem findet sich im Schaltbild in Abb. 5.2.

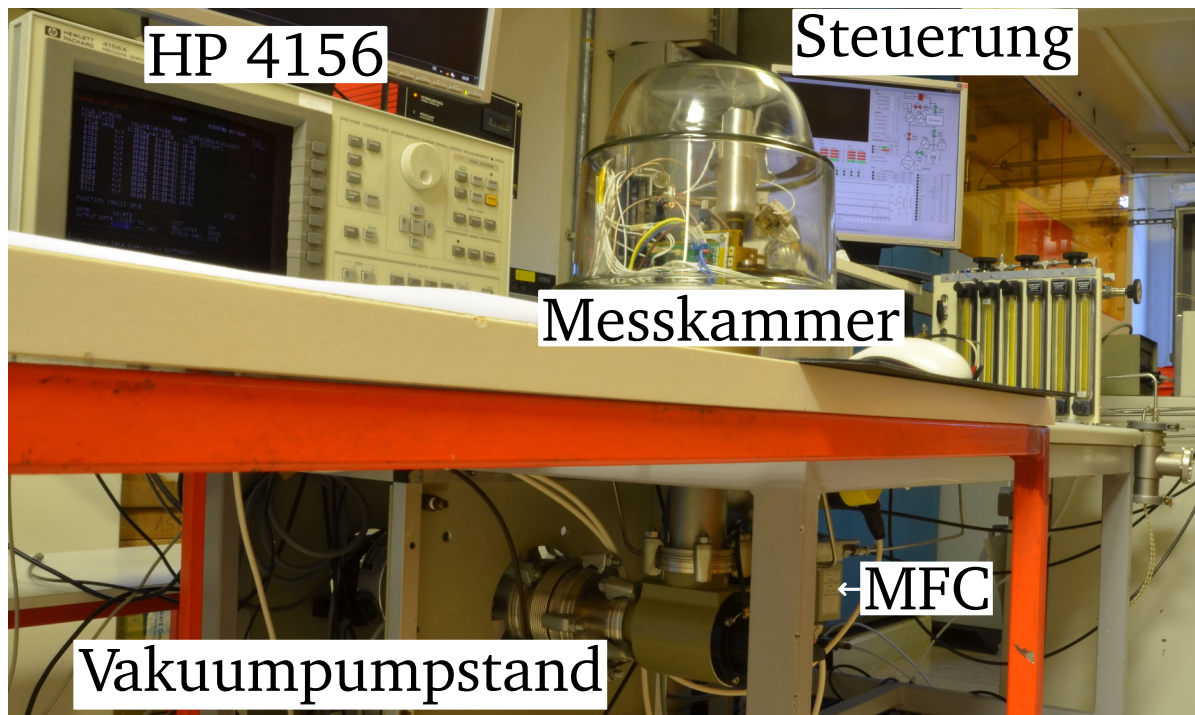
Das in die Vakuumkammer eingepasste halbautomatische Wafertestsystem für die elektrische Charakterisierung besteht aus einem Positioniertisch mit Waferhalter für zwei Zoll Wafer. Angetrieben von Schrittmotoren (*NEMA 17*) kann der Waferhalter in der X-Y Ebene bewegt als auch in dieser um 270° gedreht werden. Die zur Kontaktierung verwendeten weichen Messnadelspitzen



(a) Ansicht des offenen halbautomatischen Wafer testsystems mit Positioniertisch, beheizbarem Waferhalter (*Chuck*), Mikromanipulator-Messnadelhaltern, Videokamera, Leuchtdioden (LEDs)-Platine und Steuerplatine



(b) Mit Epoxidharz gefertigter koaxialer elektrischer Vakuumkonnektor für den Anschluss der Quellen- und Messeinheiten (SMUs)



(c) Gesamtansicht des Vakuummesssystems

Abb. 5.1.: Selbstkonstruiertes Vakuummesssystem für die Charakterisierung von Halbleiterbauelementen unter kontrollierter Gasatmosphäre

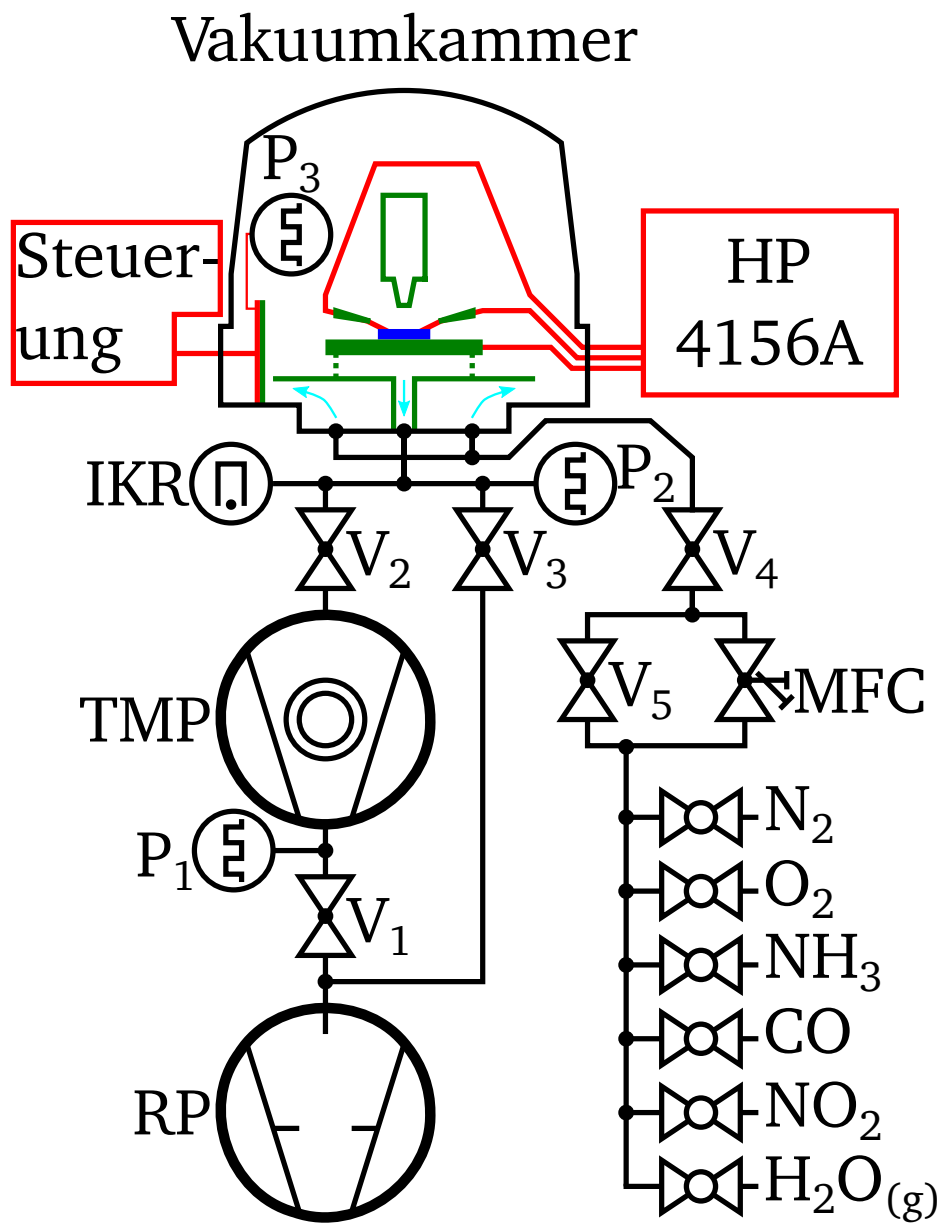


Abb. 5.2.: Schaltbild des Vakuummessstandes mit elektrischen Baugruppen in rot und mechanischen Aufbauten in grün. Der Gasfluss in der Vakuunkammer ist in türkis angedeutet.

aus Beryllium-Kupfer (BeCu) müssen vorab in Raumatmosphäre mit Hilfe von Mikromanipulator-Nadelhaltern auf den richtigen Kontaktflächenabstand der zu vermessenden Bauelemente eingestellt werden. Die Anhebung und Absenkung der Messnadelspitzen auf die Kontaktflächen der Bauelemente erfolgt ebenfalls durch eine per Schrittmotor (*NEMA 17*) angetriebene Z-Achse. Dies ermöglicht auch unter Vakuum die elektrische Vermessung von multiplen Bauelementen eines einzelnen Wafers, sofern diese einen identischen Kontaktflächenabstand besitzen. Die optische Kontrolle der Lage der Messnadelspitzen in Bezug zu den Kontaktflächen der Bauelemente und die Position auf dem Wafer ist durch eine Videokamera möglich. Durch selbstkonstruierte koaxiale Vakuumdurchführungen (Abb. 5.1b) sind der Waferhalter und die Messnadelspitzen mit dem außerhalb der Vakuumkammer befindlichen *HP 4156 Semiconductor Parameter Analyzer* elektrisch verbunden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit den Waferhalter durch Heizpatronen auf Temperaturen von bis zu $300^{\circ}\text{C} \approx 573\text{ K}$ zu erhitzen. Außerdem wurde zur Messung des Vakuumdrucks in direkter Nähe zum Waferhalter eine Wärmeleitungs-Vakuummesszelle platziert und eine Anschlussmöglichkeit für einen kommerziellen MQ-3, MQ-5 oder MQ-135 Gassensor vorgesehen. Zuletzt stehen zur Beleuchtung für die Videokamera Leuchtdioden (LEDs) mit Wellenlängen von 278 nm (2 mW), 365 nm (909 mW), 425 nm (930 mW), 460 nm (327 mW), 525 nm (149 mW), 592 nm (96 mW), 623 nm (197 mW) und 860 nm (1450 mW) [135–139] zur Verfügung.

Um die Anzahl elektrischer Vakuumdurchführungen zu minimieren, wurde zur Kontrolle des halbautomatischen Wafertestsystems eine in der Vakuumkammer platzierte Steuerungsplatine entworfen. Diese wurde entsprechend der gestellten Anforderungen im Rahmen einer hilfswissenschaftlichen Tätigkeit entwickelt. Der Platinenentwurf basiert auf einem *STM32* Mikrokontroller. Der vollständige Schaltungsentwurf findet sich in Anhang C. Um eine Ausgasung von Polymerkomponenten zu vermeiden, wurde die Platine vor der Installation in der Vakuumkammer mit Natronlauge gereinigt. Des Weiteren bestehen die Strom- und Messleitungen innerhalb der Vakuumkammer aus vakuumkompatiblen Fluorethylenpropylen (FEP)- und Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE)-isolierten Kabeln. Eine vereinfachte Ansteuerung durch eine grafische Benutzeroberfläche wurde im Rahmen einer Masterarbeit erstellt [140].

5.1.1 Bestimmung der ins Vakuum eingebrachten Gaskonzentration

Die Konzentration (c) eines Gases ergibt sich aus der Stoffmenge (n) im Volumen (V) der Vakuumkammer (Gl. 5.1):

$$c = \frac{n}{V} \tag{5.1}$$

Unter Annahme einer zufälligen Bewegung, und der einzig erlaubten Interaktion der Gasteilchen durch elastische Stöße gilt das in Gl. 5.2 beschriebene ideale Gasgesetz [141]. Unter Verwendung der universellen Gaskonstante (R_G) kann die bei einer gegebenen Temperatur (T) in der Vakuumkammer befindliche Stoffmenge aus dem Vakuumdruck (p) bestimmt werden (Gl. 5.3). Dementsprechend folgt für die Gaskonzentration (Gl. 5.4):

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5.2)$$

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad (5.3)$$

$$c = \frac{p}{R \cdot T} \quad (5.4)$$

Bei konstant bleibender Temperatur, einer Idealisierung des Atmosphärendrucks zu $p_0 = 1000 \text{ mbar}$ und der Konzentration des in die Vakuumkammer eingeführten Gases c_0 ergibt sich schlussendlich die im Volumen der Vakuumkammer vorherrschende Gaskonzentration c (Gl. 5.6):

$$\frac{p_0}{c_0} = R \cdot T = \frac{p}{c} \quad (5.5)$$

$$c = c_0 \cdot \frac{p}{p_0} \quad (5.6)$$

Die in dieser Arbeit erzielten Konzentrationen werden entsprechend durch die Ausdünnung der aktiven Gasmoleküle erreicht, wobei sekundäre Effekte des Vakuums wie bspw. eine größere mittlere freie Weglänge oder auch veränderte Oberflächenadsorptionseigenschaften vernachlässigt werden. Demzufolge handelt es sich bei den angegebenen Konzentrationen um ungefähr gleiche Äquivalente im Vergleich zu einer Verdünnung durch ein nicht-aktives Gas [142, S.105]. Im Falle von Gasgemischen gilt zusätzlich das Daltonsche Gesetz [141]. Demnach entspricht die Summe der Partialdrücke (p_i) dem Vakuumdruck (Gl. 5.7). In Kombination mit dem idealen Gasgesetz gilt Äquivalentes für die Stoffmengen [141]. Unter Vernachlässigung unterschiedlicher Saugraten des Vakuumpumpstandes für verschiedene Gasarten sinken die Partialdrücke der Gase eines Gasgemisches gleichmäßig ab. Somit kann die Konzentration eines Einzelgases aus seinem Partialdruck berechnet werden (Gl. 5.7):

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k = \sum_{i=1}^k p_i \quad (5.7)$$

5.2 nGFET-Eingangskennlinie in Vakuum

Unter Verwendung des Vakuummessstandes wurden die elektrischen Eigenschaften der nGFETs in Vakuum, d.h. unter Ausschluss des Einflusses der Raumatmosphäre, bestimmt. Die elektrische Charakterisierung wurde bei dem geringstmöglichen zu erreichenden Vakuumdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

Abb. 5.3 zeigt die Eingangskennlinien der aus Abschnitt 3.1.1 bekannten nGFETs unter Vakuumbedingungen. Die nGFETs besitzen auch unter Vakuum ihre volle Funktionalität, wobei sich eine deutliche Veränderung der Eingangskennlinien hin zu einem ambipolaren Verhalten mit einem I_{on}/I_{Dirac} -Verhältnis von ungefähr 20 zeigt. Die detaillierten Unterschiede der elektrischen Eigenschaften werden im nachfolgenden Abschnitt auf Basis eines einzelnen nGFET ausführlich betrachtet.

5.3 Vergleich der nGFET-Eingangskennlinie in Luft und Vakuum

Abb. 5.4 zeigt den detaillierten Vergleich der Eingangskennlinien in linearer (schwarze Linien) und logarithmischer Skalierung (rote Linien) eines einzelnen nGFET mit nomineller Kanal-

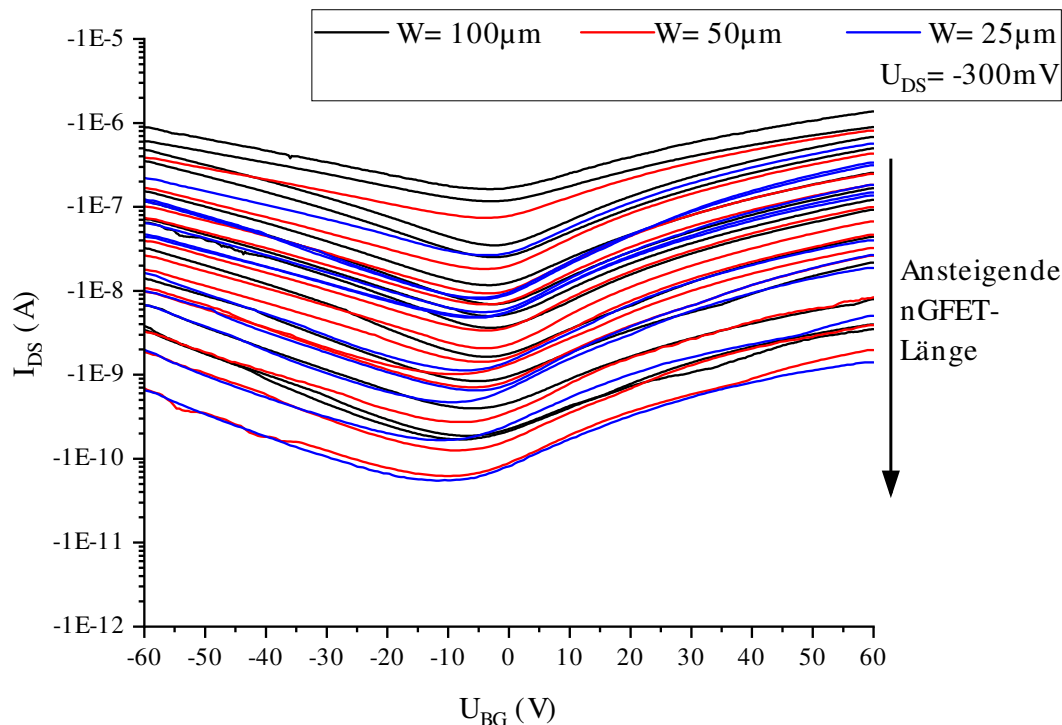


Abb. 5.3.: Eingangskennlinienschar multipler nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nominellen Kanalweiten $W = 25 \mu\text{m}$; $50 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ mit ansteigender nomineller Kanallänge $L = 2 \mu\text{m}$; $3 \mu\text{m}$; $4 \mu\text{m}$; $5 \mu\text{m}$; $6 \mu\text{m}$; $7 \mu\text{m}$; $8 \mu\text{m}$; $9 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m}$; $12,5 \mu\text{m}$; $15 \mu\text{m}$; $17,5 \mu\text{m}$ und $20 \mu\text{m}$ in Vakuum

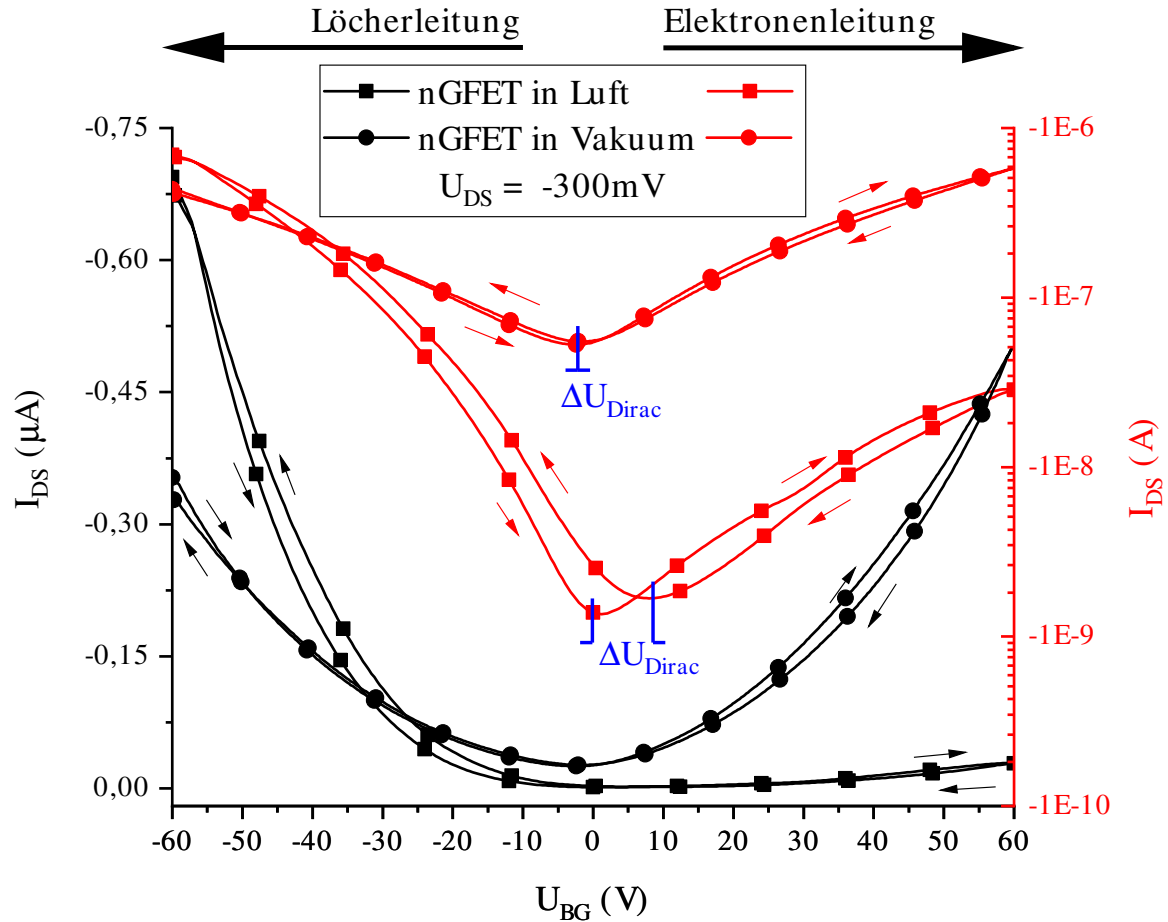


Abb. 5.4.: Vergleich der Doppelmessungen der Eingangskennlinien in linearer (schwarze Linien) und logarithmischer Skalierung (rote Linien) eines nGFET mit $W = 100\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 4\text{ }\mu\text{m}$ in Luft (Lineare Skala: ■, Logarithmische Skala: ■) als auch in Vakuum (Lineare Skala: ●, Logarithmische Skala: ●). Zusätzlich sind die Regimes der Löcher- respektive Elektronenleitung und die hystereesebasierte Verschiebung des Dirac-Punktes U_{Dirac} gekennzeichnet.

weite von $W = 100\text{ }\mu\text{m}$ und nomineller Kanallänge von $L = 5\text{ }\mu\text{m}$, welcher in Luft (Lineare Skala: ■, Logarithmische Skala: ■) als auch in Vakuum (Lineare Skala: ●, Logarithmische Skala: ●) elektrisch charakterisiert wurde. In diesem Falle wurde eine Doppelmessung zur Analyse der Hysteresis durchgeführt, indem zuerst eine vorwärts gerichtete Variation der Spannung am Backgate (U_{BG}) von $U_{BG} = -60\text{ V}$ nach $U_{BG} = 60\text{ V}$ verwendet wurde, gefolgt von einer in die Gegenrichtung verlaufenden Variation von $U_{BG} = 60\text{ V}$ nach $U_{BG} = -60\text{ V}$.

Bei zunächst einziger Betrachtung der vorwärts gerichteten Messungen kann beobachtet werden, dass der nGFET in Vakuum, d.h. unter Ausschluss von Luft, einen um maximal Faktor zwei reduzierten Stromfluss zwischen Drain und Source (I_{DS}) im Bereich des löcherdominierten Stromtransportes bei negativen U_{BG} aufweist. Hingegen steigt I_{DS} im elektronendominierten Fall bei positiven U_{BG} um einen minimalen Faktor von 20, woraus eine annähernd symmetrische ambipolare Eingangskennlinie, wie typisch für Graphen resultiert [43,92] (vgl. Kap. 1.2.2). Im Falle

dieses nGFET sinkt das Stromverhältnis $I_{DS@V_G=-60V}/I_{Dirac}$ von etwa 400 an Luft auf ungefähr 14 in Vakuum.

Des Weiteren ist eine Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes U_{Dirac} zu erkennen. Die aus der Doppelmessung gemittelte Position des Dirac-Punktes des nGFET liegt in Luft bei $U_{Dirac,Luft} = 4,8\text{ V}$ und verschiebt sich nach $U_{Dirac,Vakuum} = -1,7\text{ V}$ in Vakuum und ist auf eine geänderte Dotierung zurückzuführen [6, 143].

Somit bestätigt sich aus dem unter Luft-Atmosphärenausschluss typischen Stromverhältnis und der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes die zuvor aufgestellte Hypothese einer oberflächlichen molekularen Dotierung durch Gasadsorbate. Diese erzeugt eine Bandlücke im nanokristallinen Graphen (nG), wie durch verschiedene Arbeitsgruppen am Beispiel von mechanisch exfoliertem Graphen gezeigt wurde [101–103].

Außerdem zeigt sich unter Vakuumbedingungen noch eine starke Verkleinerung der Hystereseschleife des nGFET, welche nachfolgend diskutiert wird.

Aus den gezeigten Veränderungen der elektrischen Eigenschaften der nGFETs in Abhängigkeit der umgebenden Atmosphäre folgt eine grundsätzliche Eignung dieser zur Detektion von Gasen.

5.3.1 Hysterese von nGFETs

In Abhängigkeit der Messrichtung der Eingangskennlinie des nGFET aus Abb. 5.4 kann, insbesondere in Luft-Atmosphäre, ein Unterschied des Stromes I_{DS} bei gleicher Spannung U_{BG} beobachtet werden. Dieses Phänomen wird als Hysterese bezeichnet. Aus der Messrichtung, welche zunächst bei $U_{BG} = -60\text{ V}$ beginnt, und dem anfangs geringeren Strom I_{DS} kann geschlossen werden, dass Ladungsträgereinfangstellen an der Grenzfläche zwischen dem nG und Siliciumdioxid (SiO_2) zu der Hysterese führen [144]. In den Ladungsträgereinfangstellen werden dabei im Messverlauf Elektronen und/oder Löcher eingefangen und befreit [145]. Eine veränderliche Ladung in möglichen Ladungsträgereinfangstellen des SiO_2 ist auf Grund der sich aus der angelegten Spannung ergebenden geringen elektrischen Feldstärke ($E_{BG} < 2,5\text{ MV/cm}$) unwahrscheinlich [146, 147].

Dementsprechend kann angenommen werden, dass anfangs im Bereich negativer U_{BG} einzelne der am Stromtransport beteiligten Löcher eingefangen werden. Dies führt zu einer Reduktion der beweglichen Ladungsträger im nanokristallinen Graphen und einem zusätzlich zur äußeren Spannung U_{BG} wirkenden positiven Spannungsbeitrag. Bis zum Erreichen des Dirac-Punktes reduziert dieser Spannungsbeitrag der eingefangenen Löcher das effektiv über das SiO_2 wirkende elektrische Feld. Anschließend kehrt sich dieser Effekt um, weswegen zunächst ein höherer Strom I_{DS} festgestellt wird [144]. Hierbei werden die eingefangenen Löcher aus den Ladungsträgereinfangstellen verdrängt, wodurch sich diese am Stromtransport beteiligen können und gleichzeitig der Einfluss auf das von außen angelegte elektrische Feld sinkt. Bei der gegenläu-

figen Messung beginnend ab $U_{BG} = 60\text{V}$ startet dieser Prozess erneut, wobei die Polarität der beteiligten Ladungsträger getauscht ist.

Aus dieser Art der Messung kann weder Auskunft über die Art der Ladungsträgereinfangstellen noch über deren Verteilung gewonnen werden. Demnach wird angenommen, dass alle Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen dem nG und SiO_2 eingefangen werden. Aus dieser Annahme kann durch eine Metall-Isolator-Metall Plattenkondensator Näherung die Dichte der an der Grenzfläche eingefangenen Ladungsträger (Q_{it}) nach Gl. 5.8 abgeleitet werden:

$$Q_{it} \left[\frac{1}{\text{cm}^2} \right] = \frac{Q}{A \cdot e_0} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}}{e_0} \cdot \frac{\Delta U_{\text{Dirac}}}{d_{\text{SiO}_2}} \quad (5.8)$$

Die für die Herstellung der nGFETs verwendete SiO_2 -Dicke beträgt $d_{\text{SiO}_2} \approx 250\text{nm}$. Aus der hysteresebasierten Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes $\Delta U_{\text{Dirac,Luft}} = -6,8\text{V}$ des atmosphärisch gemessenen nGFET ergibt sich entsprechend $Q_{it,\text{Luft}} = -5,8 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Unter Vakuum ist hingegen nur eine minimale hysteresebasierte Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes in Höhe von $\Delta U_{\text{Dirac,Vakuum}} = -0,8\text{V}$ feststellbar, welche eine Dichte von $Q_{it,\text{Vakuum}} = -6,8 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ergibt.

Die durch die Hysteresemessungen an der Eingangskennlinie bestimmten Q_{it} bestätigen somit die Erzeugung zusätzlicher Ladungsträgereinfangstellen durch Luft. Im Falle von mechanisch exfoliertem Graphen wurde u.a. von Liao et al. gezeigt, dass oberflächliche Wassermoleküle zur Erzeugung von Elektronen-Einfangstellen führen [99]. Demzufolge kann die Reduktion von Q_{it} in Vakuum auf die Entfernung von Wassermolekülen zurückgeführt werden, wodurch eine Sensitivität der nGFETs gegenüber Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$) vermutet werden kann.

5.4 Untersuchungen zur Zuverlässigkeit und Stabilität von nGFETs in Vakuum

Um eine Messgröße, bspw. Gaskonzentrationen, zuverlässig in ein Messergebnis umzusetzen, ist die Kenntnis der Veränderung der elektrischen Eigenschaften eines Sensors im langfristigen Betrieb nötig. Hierfür wurde die Dynamik des Ladungsträgereinfangs, welche zur Hysteresebildung in den Eingangskennlinien der nGFETs führt, untersucht, um stabile Messbedingungen zu erreichen. Des Weiteren wurde die Stabilität eines nGFET im kontinuierlichen Betrieb über 60 Messzyklen analysiert.

5.4.1 Stabilität der Hysteresis von nGFETs

Durch Doppelmessungen der Eingangskennlinie der nGFETs mit unterschiedlichen Messraten von $\Delta U_{BG}/\Delta t$ wurde die Dynamik der auf Ladungsträgereinfangstellen basierenden Hystereseschleife untersucht, um stabile Messbedingungen für die Gasdetektionsmessungen im nachfolgenden

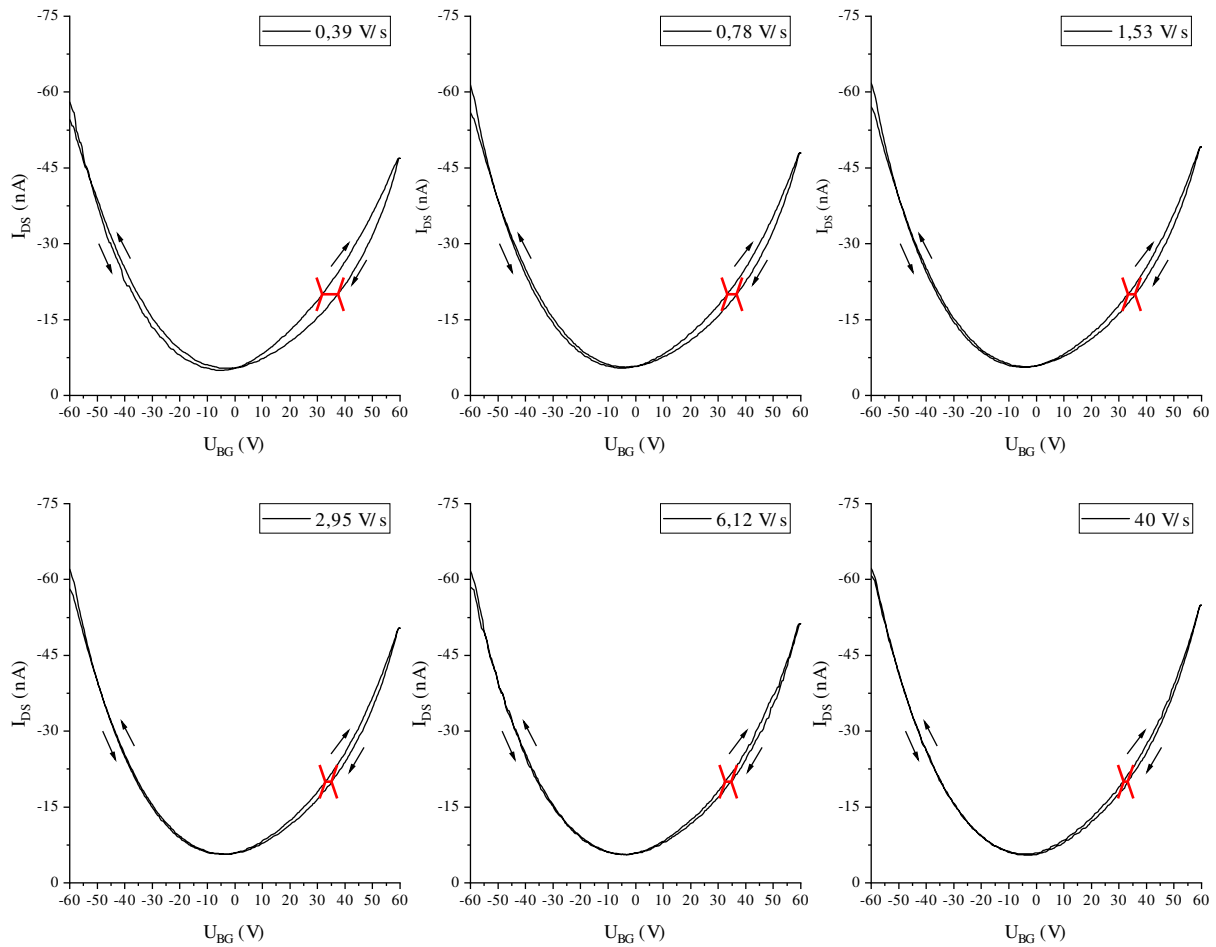


Abb. 5.5.: Doppelmessungen der Eingangskennlinie eines $W = 75\,\mu\text{m}$, $L = 8\,\mu\text{m}$ nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors mit variabler Messgeschwindigkeit $\Delta U_{BG}/\Delta t$ in Vakuum

Kapitel 6 zu erreichen. Abb. 5.5 zeigt die Doppelmessungen der Eingangskennlinie für sechs unterschiedliche Messraten, wobei die dominante Hystereseschleife jeweils durch ein rotes Kreuz markiert ist. Aus der Orientierung der Hystereseschleife ergibt sich erneut, dass die Hysterese in allen Messungen durch Ladungsträgereinfangstellen hervorgerufen wird [144].

Eine Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes zwischen der vorwärts gerichteten und gegenläufigen Messung des nGFET unter Vakuum kann hauptsächlich bei Messraten $\Delta U_{BG}/\Delta t \leq 1,53\,\frac{\text{V}}{\text{s}}$ beobachtet werden. Hierdurch wächst die Größe der dominanten Hystereseschleife an und es kommt zusätzlich zur Öffnung einer sekundären Hystereseschleife bei negativen U_{BG} . Eine Stabilisierung der dominanten Hystereseschleife kann erst ab einer Messrate der Eingangskennlinie $\Delta U_{BG}/\Delta t \geq 2,95\,\frac{\text{V}}{\text{s}}$ beobachtet werden, wobei nur noch geringfügige Veränderungen zwischen den Eingangskennlinien festgestellt werden.

Um stabile Eingangskennlinien der nGFETs zu erzielen, wurden entsprechend für alle nachfolgenden Messungen Messraten von $\Delta U_{BG}/\Delta t \approx 3\,\frac{\text{V}}{\text{s}}$ verwendet.

5.4.2 Stabilität von nGFETs für Sensoranwendungen

Die Stabilität der nGFETs im Dauerbetrieb wurde durch 60 kontinuierlich durchgeführte Doppelmessungen der Eingangskennlinie untersucht und ist in Abb. 5.6 dargestellt. Die Reihenfolge der Messungen ist durch einen spektralen Gradienten von blau nach rot dargestellt. Im Verlauf der 60 Messungen zeigt sich, dass der Löcherstrom linksseitig des Dirac-Punktes absinkt, während der Elektronenstrom rechtsseitig des Dirac-Punktes ansteigt. Außerdem ist eine geringfügige Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes von $U_{\text{Dirac},\#1} = -4\text{V}$ bei der 1. Messung nach $U_{\text{Dirac},\#60} = -5\text{V}$ bei der 60. Messung zu beobachten.

Unter der Annahme, dass diese Verschiebung wie auch zuvor auf der Gefangennahme von Ladungsträgern an der Grenzfläche zwischen nG und SiO_2 beruht, kann erneut Q_{it} aus Gl. 5.8 bestimmt werden. Hieraus folgt $Q_{it} = 8,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ [148]. Da im Verlauf der 60 Messungen keine Vergrößerung der Hystereseschleife festgestellt wurde, sind die eingefangenen Ladungsträger vermutlich längerfristig gefangen. Bei einer höheren Spannung U_{BG} steigt Q_{it} durch eine

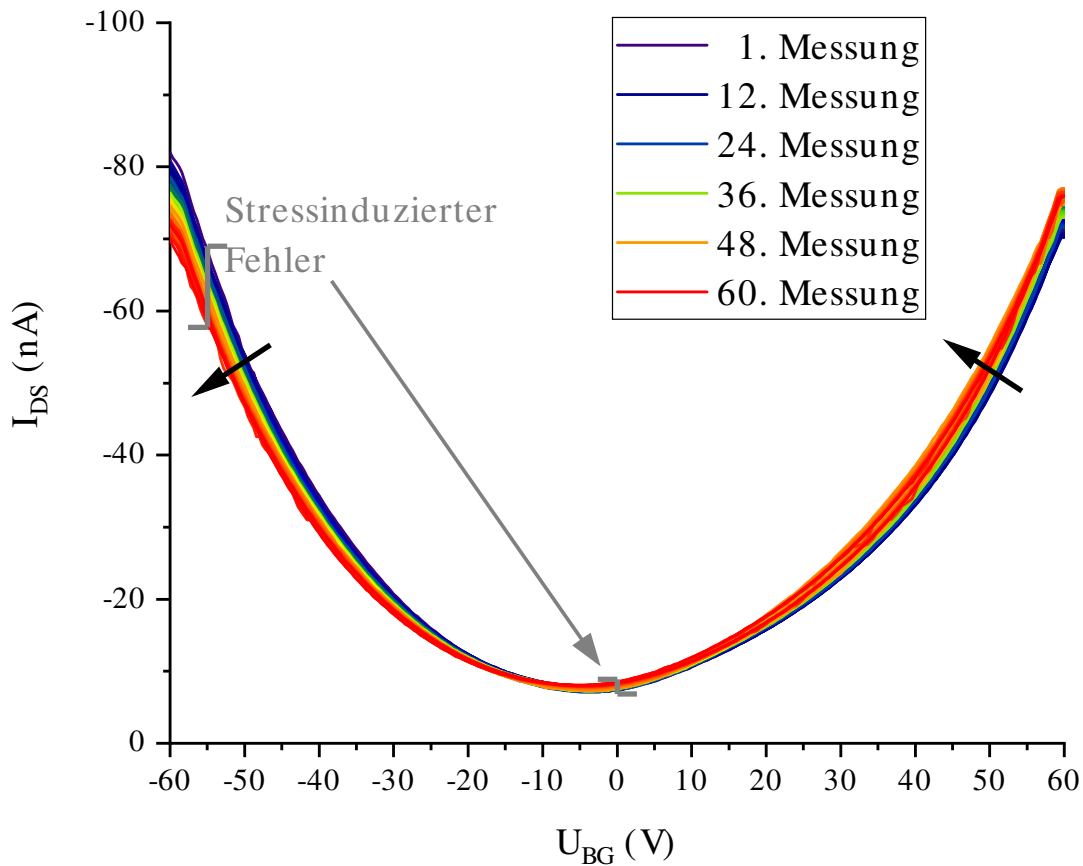


Abb. 5.6.: Stabilität der elektrischen Eingangskennlinie eines nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors mit $W = 75 \mu\text{m}$, $L = 7 \mu\text{m}$ im Dauerbetrieb über 60 kontinuierlich durchgeführte Doppelmessungen

Mischung aus mobilen und längerfristig gefangenen Ladungsträgern an, sodass bei einem Stromniveau von -70 nA eine Dichte von $Q_{it;-70\text{nA}} = 3,8 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ resultiert.

Im Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen weist der untersuchte nGFET eine niedrige Q_{it} auf; so wurde bspw. von Jung et al. für einen Transfer-prozessierten Graphen-Feldeffekttransistor (GFET) durch die Analyse von Entladungsströmen eine Q_{it} in der Größenordnung von 10^{14} cm^{-2} ermittelt [149]. Eine vergleichbare Größenordnung der Dichte eingefangener Ladungsträger (N_{it}) wurde auch von Bonmann et al. empirisch ermittelt, wobei in diesem Falle keine Beschränkung auf die Grenzfläche stattfand. [150]. Jung et al. haben auf Basis ihrer Methode zusätzlich eine Dichte der Grenzflächen-Ladungsträgereinfangstellen (D_{it}) i.H.v. $10^{12}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ bis $10^{13}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ berechnet, welche die Lage der Ladungsträgereinfangstellen berücksichtigt [151]. Hierbei gilt $D_{it} [\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}] = 1/e_0 \cdot dQ_{it}/dE$.

Die in dieser Arbeit ermittelte, geringere Dichte von an der Grenzfläche zwischen nG und SiO_2 eingefangenen Ladungsträgern resultiert möglicherweise aus dem gewählten einfachen Messverfahren und Modell, welches weder die Lage der Ladungsträgereinfangstellen noch den Einfluss zusätzlicher Kapazitäten berücksichtigt [152]. Außerdem wurden die Messungen unter Vakuumbedingungen durchgeführt, wohingegen die Graphen-Bauelemente der anderen Arbeitsgruppen atmosphärisch vermessen wurden. Diese besitzen jedoch eine oberflächliche Wasser (H_2O)-diffusionshemmende Passivierung durch Aluminiumoxid (Al_2O_3) [149–151].

Andererseits ist es möglich, dass durch die direkte *in situ* Herstellung der nGFETs eine bessere Grenzfläche zwischen dem rückseitigen Dielektrikum (SiO_2) und dem nanokristallinen Graphen entsteht. Diese Grenzfläche ist bei transferiertem Graphen zumeist mit Verunreinigungen wie bspw. Wasseradsorbaten oder Kleberückständen belastet [149].

Durch die Verschiebung der Eingangskennlinie im Dauerbetrieb ergibt sich im Falle des Sensorbetriebs ein Spannungs-stressinduzierter Fehler. Bei $U_{BG} = -55\text{ V}$ sinkt der Strom im Verlauf der Messungen von $I_{DS} \approx -69\text{ nA}$ nach $I_{DS} \approx -58\text{ nA}$. Dementsprechend ergibt sich zwischen den Einzelmessungen ein geringer prozentualer Fehler von $-0,289\%$ nach:

$$\text{Fehler [\%]} \approx \left(\sqrt[60]{\frac{-58\text{ nA}}{-69\text{ nA}}} \right) - 1 \approx -0,289\% \quad (5.9)$$

Zwischenfazit

Durch den CMOS-kompatiblen *in situ* katalytisch-chemischen Gasphasenabscheidungs (CCVD)-Prozess ist es möglich, multiple nGFETs auf einem zwei Zoll Silicium (Si)-Wafer herzustellen (vgl. Kap. 4). Diese besitzen eine atmosphärische Sensitivität und eine stabile Eingangskennlinie im Dauerbetrieb über 60 kontinuierliche Messungen. Dementsprechend ergibt sich eine grundsätzliche Eignung der nGFETs für Gassensor-Anwendungen.

6 Gasdetektionsvermögen von nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren in Vakuum

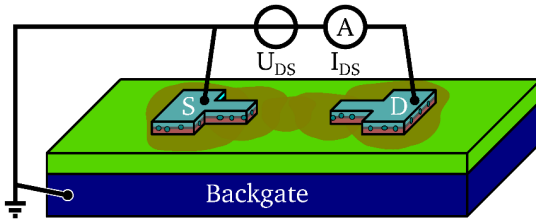
In diesem Kapitel wird das Gasdetektionsvermögen der nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) unter Ausschluss der Raumatmosphäre untersucht. Hierfür wird das Vakuum des in Abschnitt 5.1 vorgestellten Vakuummessstandes gezielt durch verschiedene Gase und Dämpfe verunreinigt. Eine Auflistung der verwendeten Gase und Dämpfe findet sich in Tabelle 6.1, wobei synthetische Luft einem trockenen, d.h. Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$)-freien, Gasgemisch aus 80 % Stickstoff (N_2) und 20 % Sauerstoff (O_2) entspricht. Die Analyse des Gasdetektionsvermögens gliedert sich in den passiven als auch aktiven Betrieb der nGFETs, welcher sich durch Erdung ($U_{BG} = 0\text{V}$) respektive Betrieb ($U_{BG} \neq 0\text{V}$) des *Backgates* auszeichnet, wie auch in den Schaltbildern in Abb. 6.1 dargestellt. Demzufolge wird im passiven Betrieb die Änderung des Widerstand des nanokristallinen Graphen (nG), in Form des Stromfluss zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) beobachtet (vgl. Abschnitt 1.2.3), wohingegen im aktiven Betrieb der zusätzliche Einfluss des Feldeffekt auf den Strom I_{DS} im Rahmen von Eingangskennlinien parametrisiert wird (vgl. Abschnitt 1.2.2). Die für die Charakterisierung des Gasdetektionsvermögens verwendeten nGFETs besitzen wie zuvor eine Siliciumdioxid (SiO_2)-Dicke von $\approx 250\text{ nm}$.

6.1 Passive Gasdetektion mit nGFETs

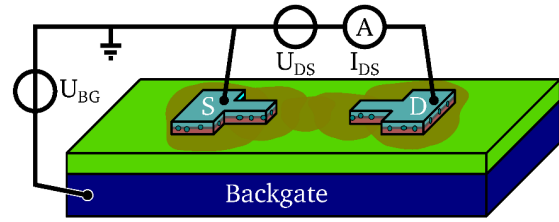
Für den passiven Betrieb der nGFETs als resistiver Widerstand wird das *Backgate* mit einem Potential von $U_{BG} = 0\text{V}$ geerdet, wie bereits in Abb. 6.1a dargestellt. Zeitgleich wird zwischen

| Hersteller | Typ | Gas | Reinheit | Restgas/Kommentar |
|-------------------|------------|----------------------------|------------------------|---|
| <i>AirLiquide</i> | Prozessgas | NH_3 | 99,999 % | - |
| <i>IHTN</i> | - | $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | $< 15\ \mu\text{S/cm}$ | Verdampftes Wasser (H_2O) |
| <i>Linde</i> | Prozessgas | N_2 | 99,8 % | Verdampfter Flüssigstickstoff (LN_2) |
| <i>Linde</i> | Prozessgas | O_2 | 99,999 % | - |
| <i>Linde</i> | Prüfgas | 1000 ppm NO_2 | Klasse 1 | synthetische Luft |
| <i>Linde</i> | Prüfgas | 1000 ppm CO | Klasse 1 | synthetische Luft |

Tab. 6.1.: Verwendete Gase



(a) Schaltbild des passiv betriebenen nGFET



(b) Schaltbild des aktiv betriebenen nGFET

Abb. 6.1.: Schaltbilder des passiv respektive aktiv betriebenen nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors (nGFET) mit elektrischen Kontakten *Source* (S), *Drain* (D) und *Backgate* und der Spannung zwischen *Drain* und *Source* (U_{DS}) und der Spannung am *Backgate* (U_{BG})

Drain und *Source* eine Spannung von $U_{DS} = -300 \text{ mV}$ angelegt und der Stromfluss I_{DS} gemessen. Im zeitlichen Verlauf der Messung wird die Konzentration des Gases in der Vakuumkammer über den Massendurchflussregler (MFC) eingestellt, wie im Schaltbild der Vakuumkammer in Abb. 5.2 gezeigt. Der geringste von dem Vakuummessstand erreichbare Druck beträgt $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ und ist entsprechend in den Messgraphen gekennzeichnet. Die Verläufe des Vakuumdrucks stellen keine Messdaten dar, sondern sind schematisch dem Regelungsverlauf des Vakuumdrucks durch den MFC nachgestellt.

6.1.1 Atmosphärische Gase: Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf

Die Hauptbestandteile atmosphärischer Luft sind Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Wasserdampf ($\text{H}_2\text{O}_{(g)}$). Basierend auf der im vorherigen Kapitel festgestellten atmosphärischen Sensitivität der nGFETs wurde dementsprechend der Einfluss dieser Gase bei geringen Konzentrationen untersucht. Abb. 6.2 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf des Stromes I_{DS} eines nGFET mit $W = 50 \mu\text{m}$ und $L = 3 \mu\text{m}$ unter Einfluss von N_2 , O_2 und $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Hierfür wurde zunächst für fünf Minuten die elektrische Leitfähigkeit (G) des nanokristallinen Graphen (nG) bei einem Vakuumdruck von $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ gemessen. Im Anschluss wurde durch den MFC, unter den in Abschnitt 5.1.1 getroffenen Annahmen, eine N_2 -Konzentration von $c = c_0 \cdot \frac{p}{p_0} = 400 \text{ ppb}$ eingestellt, welche nach weiteren fünf Minuten auf $c = 4 \text{ ppm}$ erhöht wurde. Schlussendlich wurde nach weiteren fünf Minuten die Vakuumkammer wieder auf den Basisdruck von $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ evakuiert. Im Anschluss wurde der Vorgang für O_2 sowie $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ wiederholt. Für die Berechnung der Konzentrationen wurde die ursprüngliche Konzentration c_0 für N_2 , O_2 und $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ auf 100 % aufgerundet. Das idealisierte Druckprofil ist ebenfalls in Abb. 6.2 eingezeichnet. Im Falle des $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ wich der Soll-Druck stark vom Ist-Druck ab, weswegen dieser approximiert nachgestellt wurde. Dies begründet sich darin, dass im Falle des $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ kein kontinuierlicher Gasfluss erzeugt werden konnte, weil dieser durch die Verdampfungsrate des H_2O limitiert ist.

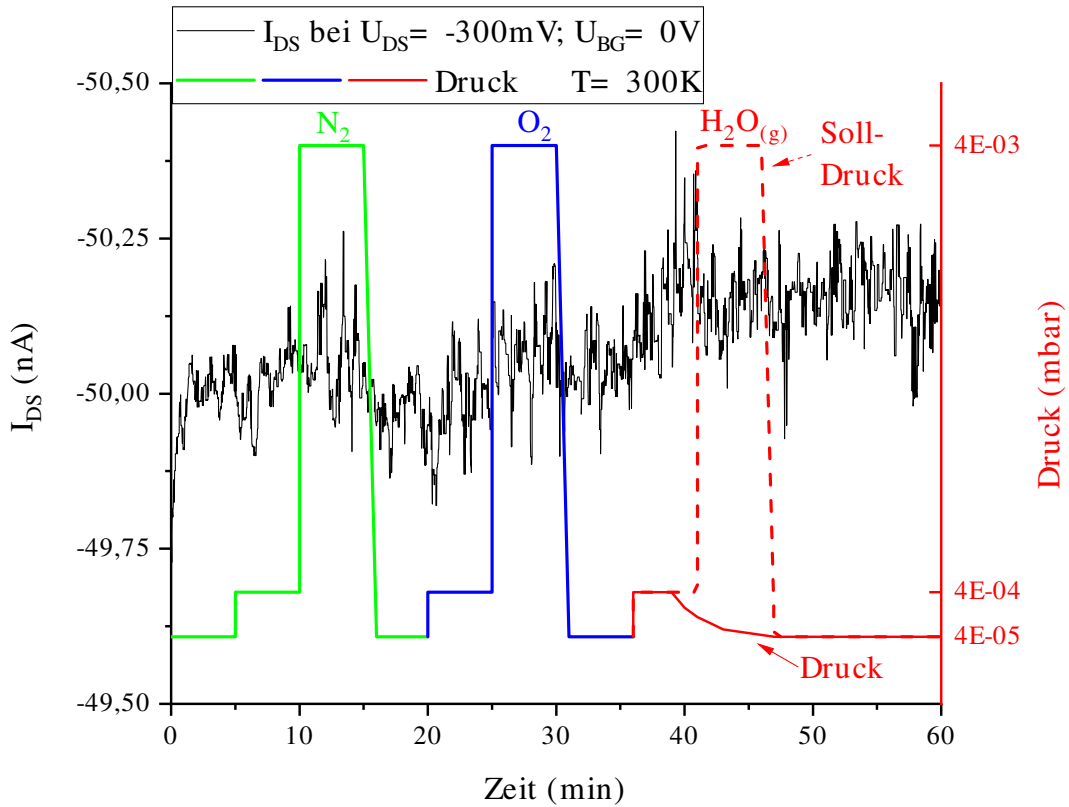


Abb. 6.2.: Verhalten eines nGFET mit $W = 50\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ unter Exposition zu den Luftbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur ($300\text{ K} \approx 25\text{ }^\circ\text{C}$)

Der Verlauf des Stromflusses zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) zeigt nur eine geringfügige Veränderung während der Exposition zu N_2 und O_2 ($S_{N_2/O_2/H_2O_{(g)}} = (I_{DS} - I_{DS,0})/I_{DS,0} < 0,5\%$). Die geringfügige Schwankung von I_{DS} geht einher mit einem erhöhten Rauschen von I_{DS} bei höherem Vakuumdruck (p). Aus diesem Grund lässt sich auf eine Verschlechterung des elektrischen Kontaktes zwischen Messnadelspitze und Kontaktfläche des nGFET schließen, welcher sich aus der rapiden Veränderung des Vakuumdrucks ergibt. Der Vakuumdruck und/oder N_2 bzw. O_2 haben entsprechend nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des nanokristallinen Graphen (nG). Nach der kurzfristigen Exposition zu $H_2O_{(g)}$ kann hingegen ein bleibend angestiegener Strom I_{DS} beobachtet werden. Ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit von Graphen mit ansteigender relativer Luftfeuchtigkeit wurde auch von Smith et al., im Rahmen der Herstellung von Graphen-Luftfeuchtigkeitssensoren, nachgewiesen [153]. Außerdem weisen die Graphen-Luftfeuchtigkeitssensoren ebenfalls nur einen vernachlässigbaren Einfluss von trockenen Gasen wie N_2 , O_2 und Argon (Ar) auf [153]. Die Sensitivität von Graphen auf $H_2O_{(g)}$ deckt sich ebenfalls mit den Erkenntnissen von Chen et al. [154].

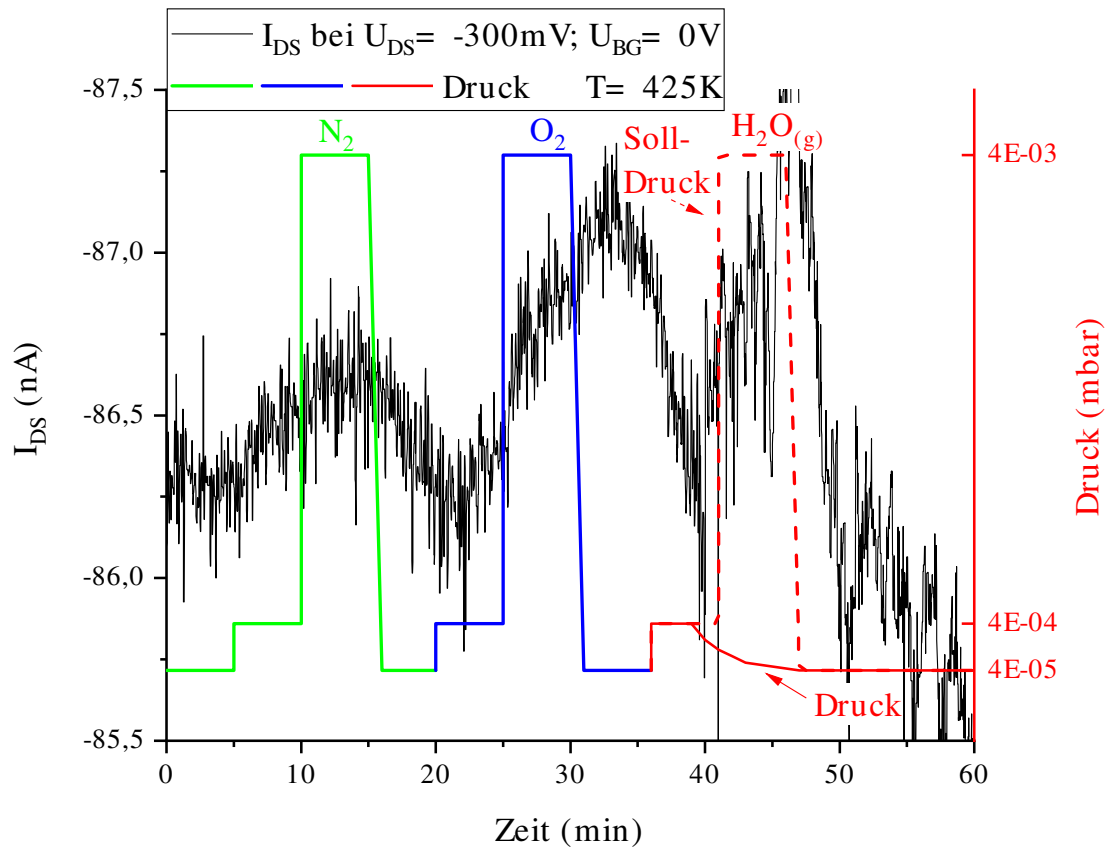


Abb. 6.3.: Verhalten eines nGFET mit $W = 50 \mu\text{m}$ und $L = 3 \mu\text{m}$ unter Exposition zu den Luftbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bei 425 K

Atmosphäreneinfluss bei erhöhter Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten des nGFET gegenüber der atmosphärischen Gase wurde durch Wiederholung der Versuchsreihe bei einer höheren Temperatur von $T = 425 \text{ K}$ untersucht. Der Betrieb des nGFET erfolgte bei den gleichen elektrischen Bedingungen und es wurde ein identischer Gaskonzentrationsverlauf eingeregelt. Den Stromverlauf von I_{DS} zeigt Abb. 6.3.

Bei 425 K ist bei dem identischen nGFET zunächst ein Anstieg von I_{DS} auf $I_{DS} \approx -86,25 \text{ nA}$ feststellbar. Unter dem zusätzlichen Einfluss von N_2 ist ein geringer Anstieg von I_{DS} zu beobachten, dieser entspricht einer Sensitivität von $S_{\text{N}_2; 425 \text{ K}} \approx 0,5 \%$ und beruht wahrscheinlich auf dem veränderlichen p , welcher zur Konzentrationsvariation genutzt wird. Im Falle von O_2 und H_2O ist hingegen eine Sensitivität von $S_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O(g)}} \approx 1 \%$ zu erkennen. Im Falle von $\text{H}_2\text{O(g)}$ konnte erneut kein kontinuierlicher Massenfluss auf Grund der limitierten Verdampfungsrate des Wassers erreicht werden. Hieraus folgt, dass die nGFETs eine sehr geringe Sensitivität für kleine Konzentrationen von O_2 und $\text{H}_2\text{O(g)}$ besitzen.

6.1.2 Ammoniak

Ein für die Medizin interessantes Gas ist Ammoniak (NH_3), weil dessen Konzentration im *parts-per-million* (ppm)-Bereich in der Ausatemluft eines Menschen Aufschluss über potenziell existierende Nieren- und Lebererkrankungen geben kann [2, 155–157]. Durch Exposition eines nGFET zu der Ausatemluft und einer einfachen kostengünstigen Bestimmung der NH_3 -Konzentration derselben könnte eine Erkrankung entsprechend frühzeitig erkannt werden. Auf Grund des Nachweises der niedrigen Sensitivität der nGFETs für geringe Konzentrationen der hauptsächlichen Luftbestandteile, wurde dementsprechend das Gasdetektionsvermögen der nGFETs für NH_3 untersucht.

Dies wurde zunächst mittels einem einzelnen zwei Sekunden andauernden Puls von 4 ppm NH_3 durchgeführt. Auf Grund der limitierten Pumprate des Vakuummessstandes ergab sich jedoch ein breiterer Druckimpuls. Abb. 6.4 zeigt sowohl den schematisch idealisierten Druckverlauf des NH_3 -Pulses, als auch den Einfluss auf den Strom I_{DS} bei Raumtemperatur, definiert als 300 K,

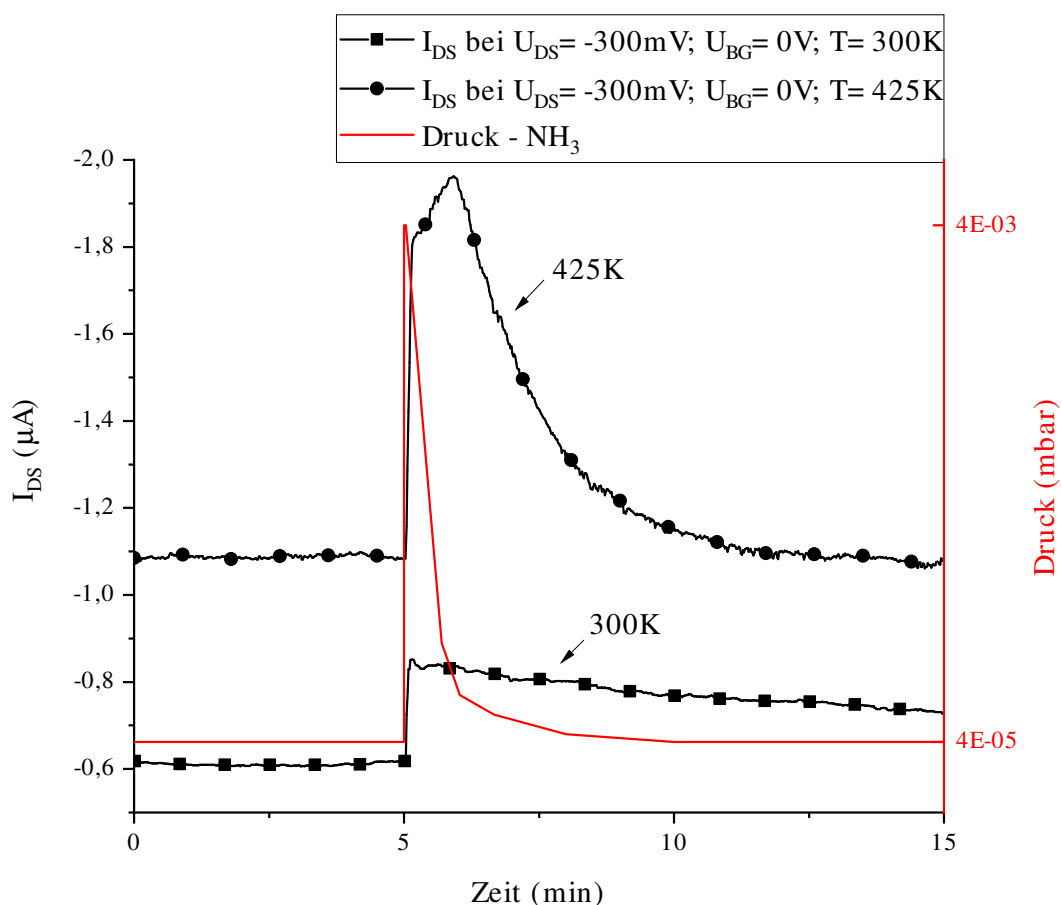


Abb. 6.4.: Reaktion eines passiv betriebenen nGFET ($W = 100\text{ }\mu\text{m}$; $L = 3\text{ }\mu\text{m}$) auf einen 2 s-Ammoniak (NH_3) Puls bei 300 K und 425 K

und bei 425 K \approx 150 °C. Vor dem NH₃-Puls wurde anfangs erneut die ursprüngliche elektrische Leitfähigkeit G_0 des nG mit $W = 100 \mu\text{m}$ und $L = 3 \mu\text{m}$ für fünf Minuten gemessen.

Nach Exposition des nG gegenüber dem NH₃ zeigt sich ein rapider Anstieg des Stromes I_{DS} unabhängig von der Temperatur. Aus der elektrischen Leitfähigkeit (G) ergibt sich für die Sensitivität (S) (vgl. Kap. 1.2.3) bei Raumtemperatur ein Wert von $S_{4\text{ppm NH}_3; 300\text{K}} = 39,5\%$. Im Vergleich mit Graphen-Sensoren von anderen Arbeitsgruppen, die von Sensitivitäten in Höhe von $S_{1\text{ppm NH}_3} \approx 4\%$ [7], $S_{10\text{ppm NH}_3} \approx 5\%$ [158] und $S_{10\text{ppm NH}_3} = 15\%$ [159] berichten, zeigt sich, dass die Sensitivität des nG sehr hoch ist und vergleichbar mit der eines Zinkoxid (ZnO)-basierenden Sensors ist [160]. Diese erhöhte Sensitivität des nG kann auf die hohe Anzahl an Korngrenzen zurückgeführt werden [161]. Es ist jedoch zu beobachten, dass auch nach zehn Minuten im Vakuum keine Erholung des nG zur ursprünglichen elektrischen Leitfähigkeit $G_{0; 300\text{K}}$ stattfindet. Dies deckt sich jedoch mit Beobachtungen von Schedin et al. [7]. Nach Exposition einer exfolierten Graphenflocke zu NH₃ konnten diese trotz Vakuum ebenfalls keine zügige Erholung der ursprünglichen elektrischen Leitfähigkeit beobachten. Diese konnte erst durch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden, wodurch die Desorption der verbleibenden NH₃-Moleküle beschleunigt wurde.

Dementsprechend wurde eine erneute Exposition zu einem NH₃-Puls bei einer Temperatur von 425 K durchgeführt. In diesem Falle steigt die Sensitivität gegenüber NH₃ weiter an auf einen Wert von $S_{4\text{ppm NH}_3; 425\text{K}} = 80,6\%$. Außerdem zeigt sich wie erwartet eine wesentlich schnellere Erholung des nGFET, welcher seine ursprüngliche elektrische Leitfähigkeit $G_{0; 425\text{K}}$ bereits nach 7,5 Minuten erreicht. In diesem Falle ist die Erholung des passiv betriebenen nGFET jedoch durch die Evakuationsrate des Vakuummessstandes limitiert.

Eine zusätzliche durch die Temperaturerhöhung gewonnene Erkenntnis ist, dass die ursprüngliche elektrische Leitfähigkeit $G_{0; 425\text{K}} \approx 2 \cdot G_{0; 300\text{K}}$ beträgt. Nach Sze besitzt der Stromtransportmechanismus der thermionischen Emission eine Temperaturabhängigkeit von $I_{TE} \propto T^2 \exp(1/kT)$, wohingegen jene der Feldemission $I_{FE} \propto T$ beträgt [33, Kap. 3]. Da $I_{TE(425\text{K})}/I_{TE(300\text{K})} \approx 2$ deutet dies auf einen durch thermionische (Feld)-Emission dominierten Stromtransportmechanismus hin. Dieser kann einerseits von dem Schottky-Kontakt zwischen dem Metallkatalysator und nG erzeugt werden. Andererseits kann dieser Mechanismus auch durch die Potentialbarrieren an den Korngrenzen zwischen den Graphen-Kristalliten hervorgerufen werden, weil die Transportmechanismen an diesen dem einer Schottky-Barriere ähneln.

Abb. 6.5 zeigt die Reaktion des identischen passiv betriebenen nGFET unter Einfluss von verschiedenen Konzentrationen von NH₃ bei einer Temperatur von 425 K. Zum Vergleich wurde ein auf Zinnoxid (SnO₂) basierender MQ-135 NH₃-Sensor verwendet, welcher jedoch im Vakuum außerhalb seiner Spezifikationen betrieben wird. Die NH₃-Konzentration, welche nach Abschnitt 5.1.1 vom Vakuumdruck ausgehend berechnet ist, wurde während der Messung wie folgt schrittweise erhöht und anschließend wieder abgesenkt: 0 - 100 ppb - 200 ppb - 400 ppb

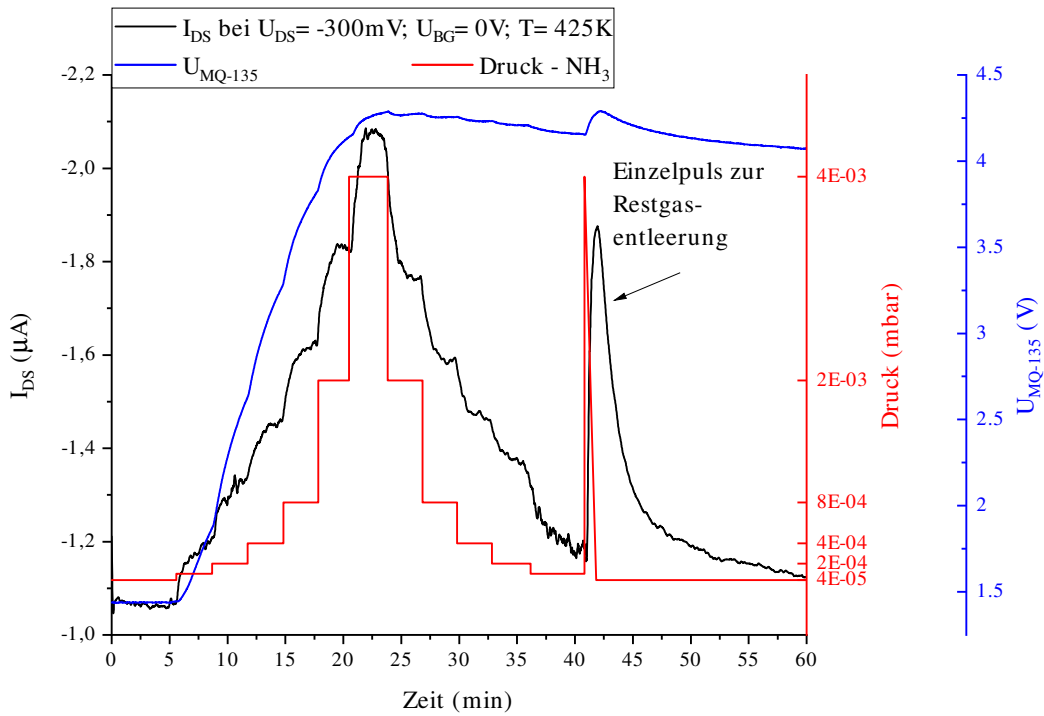


Abb. 6.5.: Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 100\ \mu\text{m}$; $L = 3\ \mu\text{m}$) und eines MQ-135 Sensor bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Ammoniak (NH_3)

- 800 ppb - 2 ppm - 4 ppm - 2 ppm - 800 ppb - 400 ppb - 200 ppb - 100 ppb - 0. Schlussendlich wurde der MFC maximal geöffnet, um die Gasleitung vollständig zu evakuieren und eine weitere Einzelpuls-Signalantwort, mit unbekannter Pulsbreite, nachzustellen. Aus dem Messgraphen in Abb. 6.5 lässt sich für den passiv betriebenen nGFET eine Stabilisierung des Stromes I_{DS} nach einer Expositionsdauer von etwa drei Minuten zu der jeweiligen NH_3 -Konzentration erkennen. Dies ist unabhängig von der Richtung der Konzentrationsänderung. Bei der absteigenden NH_3 -Konzentration ergeben sich jedoch andere Stromniveaus im Vergleich zur ansteigenden NH_3 -Konzentration. Im Zusammenhang mit der NH_3 -Konzentration zeigt sich jedoch kein linearer Verlauf von I_{DS} . Dieser gleicht tendenziell einem logarithmischen Verlauf $I_{DS} \propto \log(c_{\text{NH}_3})$. Außerdem ergibt sich im Vergleich zur Exposition zu dem einzelnen 4 ppm NH_3 -Puls ein höherer Strom I_{DS} . Dieser begründet sich aus einer längeren Expositionszeit gegenüber NH_3 , wodurch ein sogenannter *Drift* entsteht. Dieser *Drift* hat eine Abweichung durch einen langsamen Anstieg von I_{DS} zur Folge.

In Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten des nGFET kann für die einzelnen Schritte der NH_3 -Konzentrationsänderung eine Reaktionszeit von $t_{90} \approx 60\text{ s}$ extrahiert werden. Die Erholungszeit dauert mit $t_{10} \approx 65 \pm 10\text{ s}$ nur unwesentlich länger.

Der MQ-135 SnO_2 -Sensor zeigt bei Exposition zu NH_3 ebenfalls einen Anstieg seiner Ausgangsspannung. Im Vergleich zu dem nGFET erreicht dieser jedoch keine stabilen Signallevel für

die gemessenen NH_3 -Konzentrationen. Der *MQ-135* Sensor zeigt außerdem nur eine geringfügige Erholung bei Absenkung der NH_3 -Konzentration. Der *MQ-135* Sensor ist jedoch nicht für den Vakuumbetrieb spezifiziert, weil dieser eine Mindestkonzentration an Sauerstoff für seine Erholung benötigt.

6.1.3 Stickstoffdioxid

Ein durch die Debatte um die Luft-Umweltverschmutzung in Bekanntheit geratenes toxikologisch relevantes Gas ist Stickstoffdioxid (NO_2). Dieses entsteht vorwiegend bei Verbrennungsprozessen von fossilen Brennstoffen [162, 163] und steht im Verdacht bereits bei sehr geringen Konzentrationen von 20 *parts-per-billion* Lungenkrebs und auch Herz-Kreislauf-Erkrankungen zu erzeugen [162, 164–166]. Aus diesem Grunde wurde das Gasdetektionsvermögen des nG für NO_2 untersucht. Um solche geringen Konzentrationen zu erreichen, wurde ein Prüfgas mit einer Verdünnung auf 1000 ppm = 1 ‰ NO_2 in synthetischer Luft verwendet. Im Falle einer Sensitivität, welche stark von der der atmosphärischen Gase abweicht, können die ebenfalls in die Vakuumkammer eingebrachten Bestandteile der synthetischen Luft (N_2 und O_2) auf Grund ihres bei kleinen Konzentrationen nur sehr geringen Einflusses auf die elektrische Leitfähigkeit

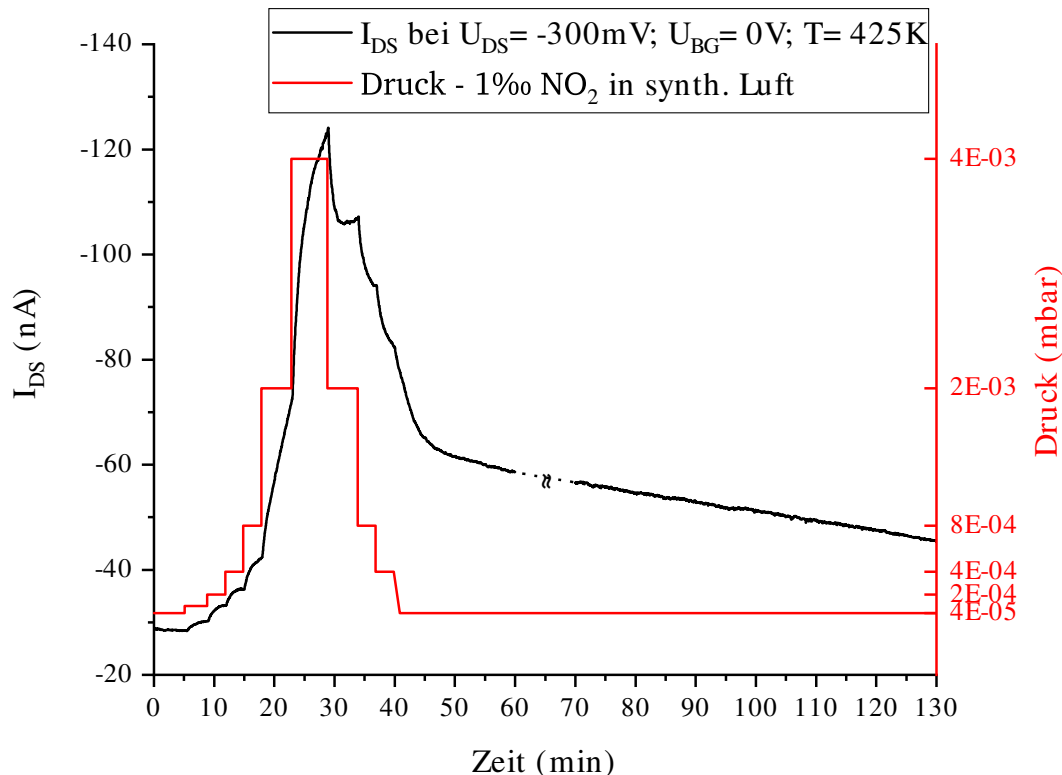


Abb. 6.6.: Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 75\text{ }\mu\text{m}$; $L = 6\text{ }\mu\text{m}$) bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Stickstoffdioxid (NO_2)

des nG vernachlässigt werden. Es wurde weiterhin eine Temperatur von 425 K verwendet, um eine schnellere Desorption der Gasmoleküle zu erreichen.

Abb. 6.6 zeigt den Verlauf des Stromes I_{DS} eines passiv betriebenen nGFET mit $W = 75 \mu\text{m}$ und $L = 6 \mu\text{m}$. Der Vakuumdruck wurde im gleichen Bereich variiert wie bei der vorangegangenen Messung mit NH_3 . Mit den in Abschnitt 5.1.1 getroffenen Vereinfachungen und einer nur geringfügigen Interaktion zwischen den NO_2 -Molekülen mit den synthetischen Luftmolekülen wird auch in diesem Falle die aktive Konzentration des NO_2 reduziert. Somit ergeben sich mit dem Prüfgas von 1000 ppm NO_2 unter Vernachlässigung der Bestandteile der synth. Luft folgende NO_2 Konzentrationen: 0 - 100 ppt - 200 ppt - 400 ppt - 800 ppt - 2 ppb - 4 ppb - 2 ppb - 800 ppt - 400 ppt - 200 ppt - 100 ppt - 0. Die Messung zeigt, dass der passiv betriebene nGFET bereits bei einer sehr geringen Konzentration von 100 ppt NO_2 eine Veränderung seines Stromes I_{DS} aufweist. Vergleichbare geringe Detektionsschwellen für NO_2 wurden auch von anderen Arbeitsgruppen beobachtet [167, 168]. Indes zeigt der nGFET jedoch eine wesentlich höhere Sensitivität $S_{4\text{ppb NO}_2; 425\text{K}} > 300\%$ als die Graphen-basierten Sensoren dieser Arbeitsgruppen [167–170].

In Betracht der Stabilität des Stromes I_{DS} können im Bereich geringer Konzentrationen bis zu $c_{\text{NO}_2} \leq 400 \text{ ppt}$ stabile Stromniveaus innerhalb eines Zeitraums von ungefähr drei Minuten erlangt werden. In diesem Bereich ergibt sich eine Reaktionszeit des nGFET von $t_{90} \approx 95 \pm 10 \text{ s}$. Hingegen kann bei höheren Konzentrationen $c_{\text{NO}_2} \geq 800 \text{ ppt}$ keine weitere Stabilisierung innerhalb eines Zeitraums von fünf Minuten beobachtet werden. Hingegen zeigt der nGFET bei absinkender NO_2 -Konzentration zunächst eine sehr zügige Erholung des Stromes I_{DS} mit einer anfänglichen Erholungszeit $t_{10; 4\text{ppb} \rightarrow 2\text{ppb}} \approx 80 \text{ s}$. Die Erholung des nGFET wird jedoch zunehmend langsamer, sodass für die zweite Erholungsphase bereits eine Erholungszeit von $t_{10; 2\text{ppb} \rightarrow 800\text{ppt}} \approx 110 \text{ s}$ gilt. Nach der NO_2 -Exposition ist selbst nach 90 Minuten im Vakuum noch nicht die ursprüngliche elektrische Leitfähigkeit $G_{0;425\text{K}}$ erreicht. Des Weiteren zeigen die bei Absinken der NO_2 -Konzentration zunächst noch erreichten Stromniveaus von I_{DS} starke Abweichungen von den bei ansteigender NO_2 -Konzentration erreichten Werten.

Hierbei ist es möglich, dass auf Grund der unzureichenden Expositionszeit nicht der vollständige Einfluss des NO_2 auf das nG zu tragen kommt, sodass die erste Erholungszeit womöglich von einer unvollständigen Belegung der Adsorptionsstellen profitiert. Aus der Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich jedoch folgern, dass die elektrische Leitfähigkeit des nG bei Exposition zu NO_2 von verschiedenen physikalischen Mechanismen beeinflusst wird. Diese physikalischen Mechanismen besitzen dabei unterschiedliche Dynamiken, woraus die schnellere bzw. langsamere Reaktion des nG auf das NO_2 resultiert. Als physikalische Mechanismen der Interaktion zwischen den Gasadsorbaten und dem nG kommen dabei u.a. folgende Möglichkeiten in Betracht:

- Adsorptionsstellen mit unterschiedlich starker Bindungsenergie für die Gasmoleküle

- Modifikation der Metall-nG Schottky-Barriere
- Modifikation der nG Korngrenzen-Potentialbarriere
- Physikalische Dotierung des nG durch Gasadsorbate [7]

6.1.4 Kohlenmonoxid

Ein weiteres toxikologisch relevantes Gas ist Kohlenmonoxid (CO). Dieses geruchlose und transparente Gas besitzt eine höhere Bindungsaffinität an das Hämoglobin des Blutes als Sauerstoff, was bei zu hohen Konzentrationen zum Tode führt [171–174]. Deshalb wurde auch das Gasdetektionsvermögen eines passiv betriebenen nGFET mit $W = 75\ \mu\text{m}$ und $L = 7\ \mu\text{m}$ für ein Prüfgas mit 1000 ppm CO in synthetischer Luft analysiert. Unter Verwendung der gleichen Vereinfachungen wie zuvor ergeben sich für die CO-Konzentrationen identische Niveaus wie für die mit NO_2 durchgeführte Messung.

Unter Einfluss der verschiedenen Konzentrationen von CO ergibt sich die in Abb. 6.7 gezeigte Änderung des Stromes I_{DS} . Auch im Falle von CO kann bereits bei einer Konzentration

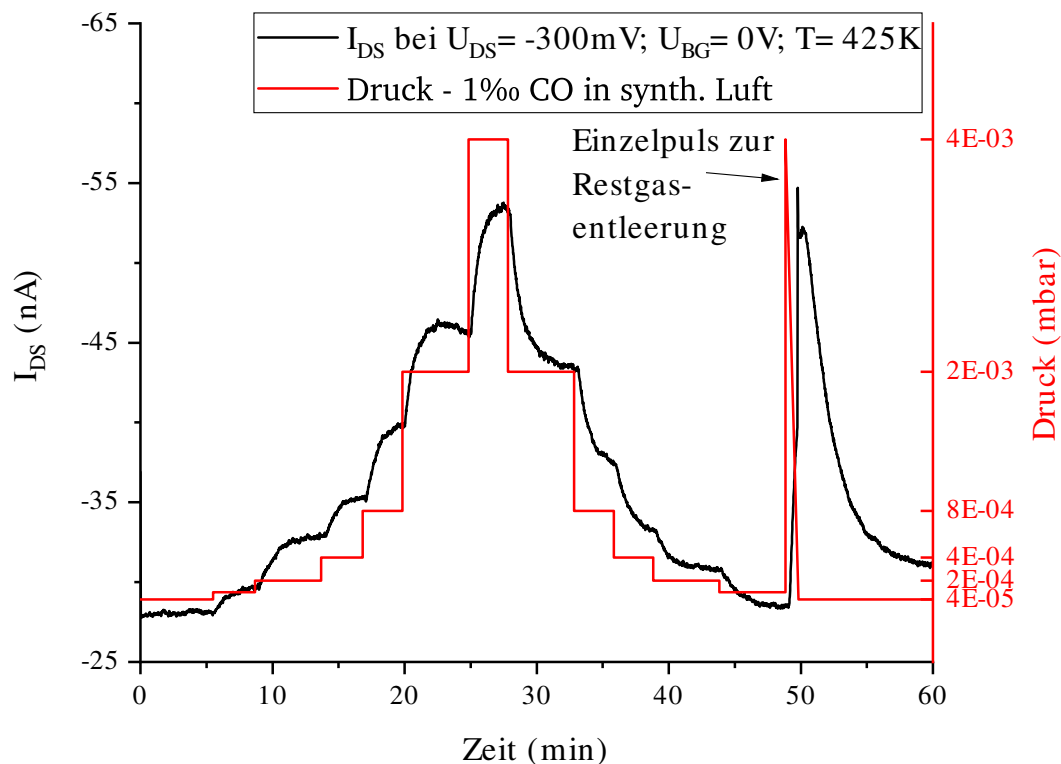


Abb. 6.7.: Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 75\ \mu\text{m}$; $L = 7\ \mu\text{m}$) bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Kohlenmonoxid (CO)

von 100 ppt ein Anstieg des Stromes I_{DS} beobachtet werden. Im Anschluss ist ein dem Konzentrationsverlauf folgender Anstieg ersichtlich, wobei sich bei der maximalen Konzentration von $c_{CO} = 4 \text{ ppb}$ eine Sensitivität $S_{4 \text{ ppb CO}; 425 \text{ K}} = 88 \%$ ergibt. Der nGFET zeigt auch in diesem Falle eine überdurchschnittlich hohe Sensitivität. Im Vergleich berichten andere Arbeitsgruppen von CO-Sensitivitäten im Bereich von $S_{1 \text{ ppm CO}} < 1 \%$ [7], $S_{250 \text{ ppb CO}} \approx 1 \%$ [175] oder auch $S_{10 \text{ ppm CO}; 330 \text{ K}} = 57 \%$ [176]. Nach Jiang et al. kann durch Kristalldefekte im Graphen eine höhere Wechselwirkung zwischen Graphen und CO entstehen [177]. Kristalldefekte treten u.a. an Korngrenzen auf. Dementsprechend kann die höhere Sensitivität des nG auf die an den Korngrenzen vorkommenden Kristalldefekte zurückgeführt werden.

In Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten des nGFET zeigt sich im Falle einer ansteigenden CO-Konzentration eine kürzere Reaktionszeit, welche sich insgesamt in einem Bereich von $t_{90} \approx 117 \pm 34 \text{ s}$ befindet. Ähnliches ergibt sich bei der Erholungszeit, welche mit absinkender CO-Konzentration ansteigt und $t_{10} \approx 130 \pm 10 \text{ s}$ beträgt. Erneut werden jedoch abweichende Stromniveaus von I_{DS} bei der Erholung des nGFET festgestellt. Bei Exposition zu CO ist im Gegensatz zu NO_2 eine vollständige Erholung zur ursprünglichen elektrischen Leitfähigkeit $G_{0; 425 \text{ K}}$ zu sehen.

6.2 Aktive Gasdetektion mit nGFETs

Um die für die Gassensitivität verantwortlichen physikalischen Mechanismen im nG besser zu verstehen, wurde der aktive Betrieb der nGFETs durch Messung der *Backgate*-Eingangskennlinien unter Einfluss der verschiedenen Gase nachgestellt. Die nGFETs wurden dabei, wie in Abb. 6.1b gezeigt, beschalten. Die Eingangskennlinien wurden bei einer Spannung zwischen *Drain* und *Source* von $U_{DS} = -300 \text{ mV}$ gemessen, wobei die Spannung am *Backgate* (U_{BG}) von -60 V nach 60 V variiert wird. Die Messungen der nGFETs wurden bei einer Temperatur von 425 K durchgeführt.

6.2.1 Ammoniak

Abb. 6.8 zeigt die *Backgate*-Eingangskennlinien des zuvor passiv betriebenen nGFET mit $W = 100 \mu\text{m}$ und $L = 3 \mu\text{m}$. Zu Beginn wurde die *Backgate*-Eingangskennlinie im Vakuum bei einem Vakuumdruck von $4 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ gemessen. Daraufhin wurde die NH_3 -Konzentration mit einer jeweiligen Expositionszeit von drei Minuten schrittweise erhöht. Dieses ist durch die durchgängigen Linien in Abb. 6.8 dargestellt. Anschließend wurde die Konzentration in den gleichen Intervallen wieder abgesenkt, welches durch die gestrichelten Linien dargestellt ist. In diesem Falle sind der Übersichtlichkeit wegen die Messungen der Eingangskennlinien bei den Konzentrationen in Höhe von 2 ppm , 800 ppb und 200 ppb NH_3 nicht abgebildet. Die finale, gestrichelt

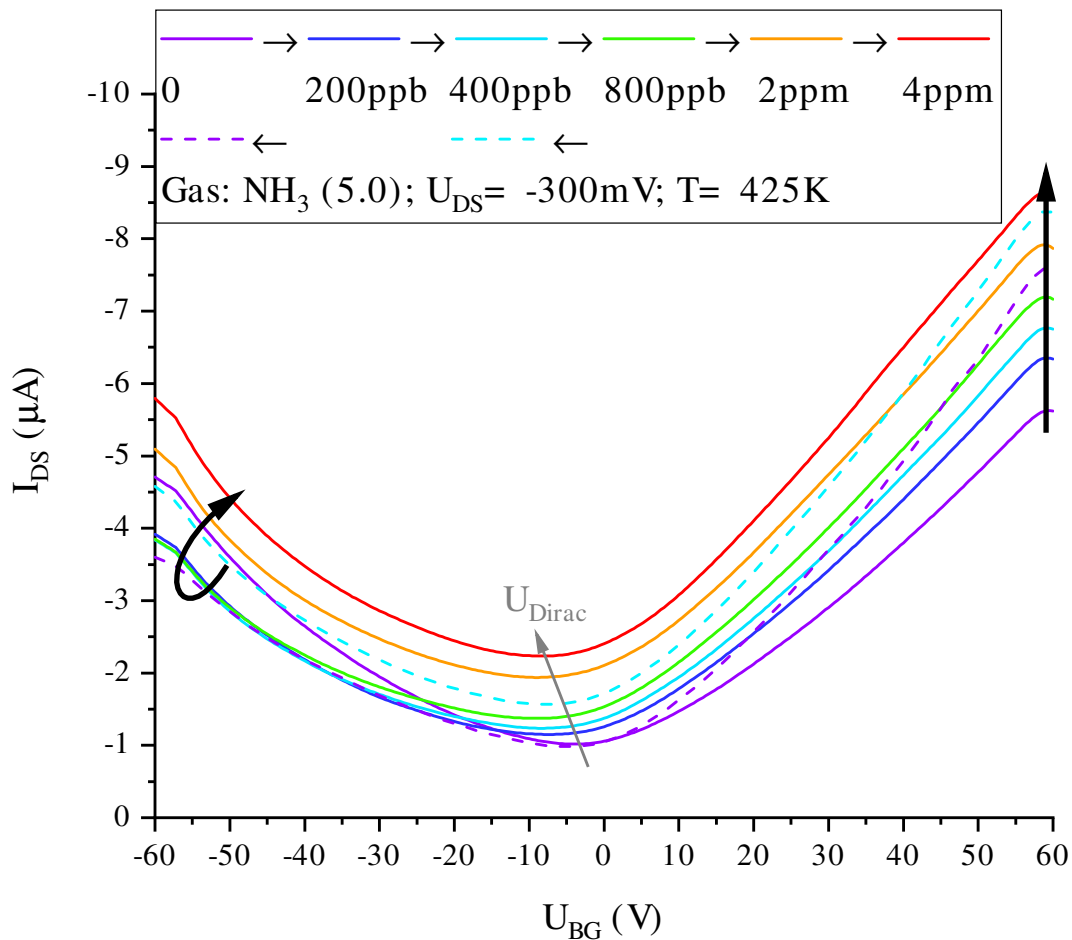


Abb. 6.8.: Backgate-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 100\text{ }\mu\text{m}$; $L = 3\text{ }\mu\text{m}$) unter Einfluss von Ammoniak (NH_3). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen Drain und Source bei $U_{BG} = -60\text{ V}$ und $U_{BG} = 60\text{ V}$ andeuten.

dargestellte Messung wurde 15 Minuten nach der letzten Gasexposition bei einem Vakuumdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt.

Unter Einfluss von NH_3 zeigt die Eingangskennlinie des nGFET drei prinzipielle Veränderungen. Erstens lässt sich eine negative Verschiebung des Dirac-Punktes erkennen, zweitens zeigt sich eine Änderung der Steigung dI_{DS}/dU_{BG} und drittens ist ein grundsätzlicher Anstieg des Stromes I_{DS} zu erkennen. Bei zusätzlicher Betrachtung der Eingangskennlinien von der absinkenden NH_3 -Konzentration ist zu beobachten, dass sowohl der grundsätzliche Anstieg von I_{DS} als auch die Verschiebung des Dirac-Punktes sich zügig erholen. Dagegen wird die Änderung der Steigung dI_{DS}/dU_{BG} innerhalb des Messzeitraums nicht vollständig regeneriert.

Auf Basis von früheren Ergebnissen von Sensoren mit ähnlichem Aufbau können die Veränderungen in der Eingangskennlinie des nGFET verschiedenen physikalischen Mechanismen zugeord-

net werden. So ergibt sich die Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes, welche bspw. auch von Schedin et al. oder Zanjani et al. beobachtet wurde, aus einer zusätzlichen physikalischen Dotierung des Graphen [7, 159]. Die im Falle der NH_3 -Exposition beobachtete negative Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes wird demnach durch eine physikalische Dotierung des nG mit Elektronen erzeugt.

$$\mu = g_m \cdot \frac{L}{W \cdot U_{DS} \cdot C_{BG}} \quad (6.1)$$

Die Steigung dI_{DS}/dU_{BG} beschreibt die Transkonduktanz (g_m) des nGFET. Nach Zhong et al. kann aus dieser nach Gl. 6.1 die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität bestimmt werden [178]. Aus einer Veränderung der Transkonduktanz folgt entsprechend eine Veränderung der Feldeffekt-Ladungsträgermobilität. Eine Veränderung der Ladungsträgermobilität in Graphen in Abhängigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre konnte auch von Newaz et al. beobachtet werden. Der im Falle der NH_3 -Exposition beobachtete steilere Anstieg von dI_{DS}/dU_{BG} bei Spannungen $U_{BG} > U_{\text{Dirac}}$ ergibt entsprechend eine höhere Feldeffekt-Ladungsträgermobilität für die Elektronen. Durch den flacheren Verlauf von dI_{DS}/dU_{BG} bei Spannungen $U_{BG} < U_{\text{Dirac}}$ sinkt jedoch zeitgleich die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität der Löcher.

Der grundsätzliche Anstieg des Stromes I_{DS} kann jedoch bisher nur durch Beobachtungen aus der Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)-Gassensorik begründet werden. Da CNTs vereinfacht als aufgerollte Graphenlage verstanden werden können [18,28], sind ähnliche Ergebnisse für Graphen zu erwarten. Ein physikalischer Mechanismus der Interaktion von Gasteilchen mit CNTs stellt die Modifikation der Metall-CNT Schottky-Barriere [179,180] dar. Durch die Bildung einer Bandlücke durch molekulare Dotierung [101–104] ist eine Metall-nG Schottky-Barriere auch im Falle des nG zu erwarten. Dementsprechend könnte eine Interaktion des NH_3 an dieser Stelle wirken. Des Weiteren haben Boyd et al. den Einfluss von Korngrenzen in CNTs unter Gaseinfluss untersucht [181]. Hierfür wurden Netzwerke von CNTs mit variierender Anzahl an Korngrenzen zwischen den CNTs untersucht. Ein grundsätzlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit, wie auch im Falle des nGFET, kann in diesem Falle bei einer hohen Anzahl an Korngrenzen zwischen den CNTs beobachtet werden. Ein ähnlicher Mechanismus ist auch von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren bekannt [44]. Dementsprechend kann der grundsätzliche Anstieg des Stromes I_{DS} einer durch Gasinteraktion verursachten Absenkung der Metall-nG Schottky-Barriere sowie Korngrenzen-Potentialbarrieren zugeordnet werden.

Aus der Überlagerung der verschiedenen Mechanismen ergibt sich außerdem eine Abhängigkeit der Gassensitivität von U_{BG} . Bei einer angelegten Spannung von $U_{BG} = -60\text{V}$ ergibt sich, wie durch den schwarzen Pfeil angedeutet, zunächst eine Reduktion von I_{DS} bis zu einer Konzentration von 800 ppb NH_3 . Diese Reduktion ist insbesondere auf das Absinken der Feldeffekt-

Ladungsträgermobilität der Löcher zurückzuführen. Ab einer Konzentration von 2 ppm NH_3 hingegen steigt I_{DS} wegen des verbesserten Ladungsträgertransportes über die Schottky- und Korngrenzen-Potentialbarrieren über seinen ursprünglichen Wert, . Im Gegensatz dazu erzeugen die verschiedenen physikalischen Mechanismen bei $U_{BG} = 60\text{ V}$ allesamt einen Anstieg von I_{DS} , wodurch eine insgesamt höhere Gassensitivität erzielt wird.

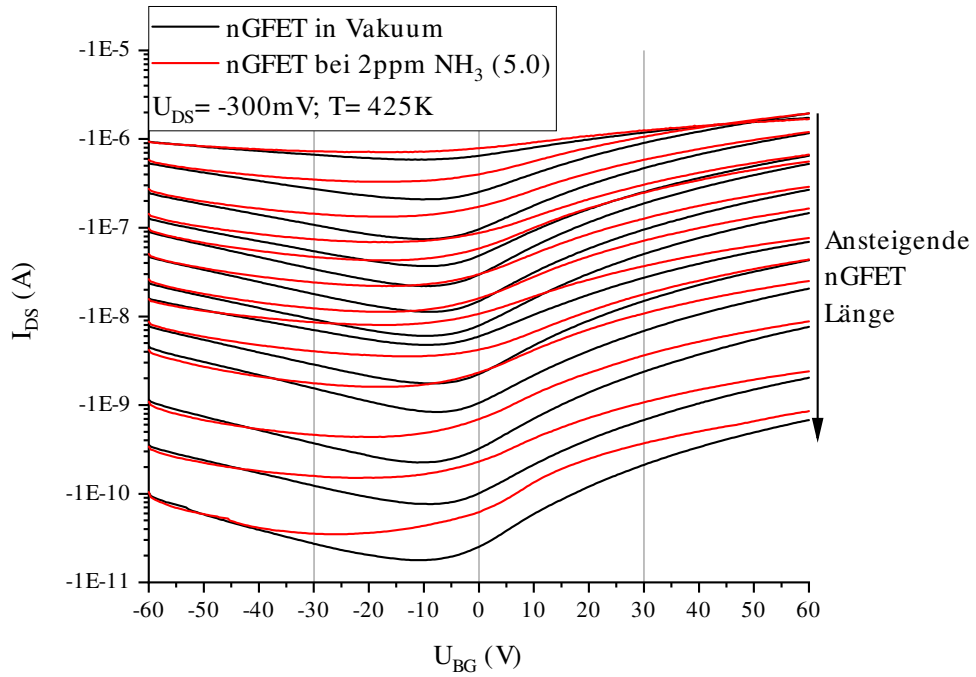
Längenabhängigkeit der NH_3 -Sensitivität

Um den dem grundsätzlichen Anstieg des Stromes I_{DS} zugeordneten Einfluss der Potentialbarrieren zu evaluieren, wurde der Einfluss der Metall-nG Schottky-Barriere im Verhältnis zu dem Einfluss der Korngrenzen-Potentialbarrieren des nG durch eine Analyse der Längenabhängigkeit der Sensitivität der nGFETs gegenüber NH_3 untersucht. Zu diesem Zwecke wurden nGFETs mit nomineller Kanalweite $W = 100\text{ }\mu\text{m}$ jeweils für drei Minuten einer Konzentration von 2 ppm NH_3 ausgesetzt. Die nominelle Kanallänge (L) der nGFETs variiert von $2\text{ }\mu\text{m}$ bis $10\text{ }\mu\text{m}$ in Schritten von $1\text{ }\mu\text{m}$ und von $12,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $20\text{ }\mu\text{m}$ in Schritten von $2,5\text{ }\mu\text{m}$.

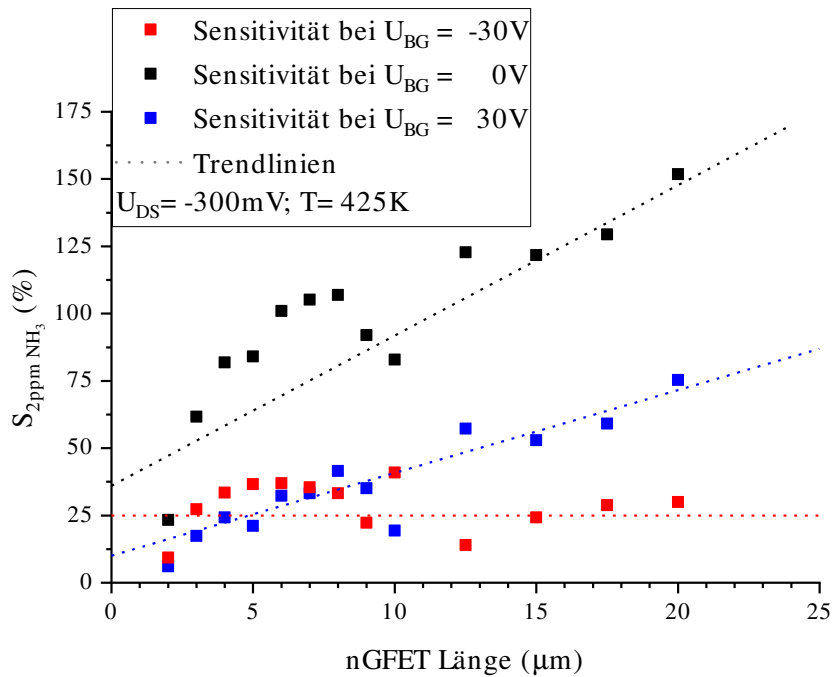
Abb. 6.9a zeigt die *Backgate*-Eingangskennlinien der nGFETs in Vakuum, sowie unter Einfluss einer Konzentration von 2 ppm NH_3 . Die Messungen wurden bei einer Temperatur $T = 425\text{ K}$ und einer Spannung zwischen *Drain* und *Source* $U_{DS} = -300\text{ mV}$ durchgeführt. Den Eingangskennlinien ist zunächst zu entnehmen, dass alle nGFETs eine Reaktion auf das NH_3 zeigen. Nachfolgend wurde die Sensitivität bei verschiedenen Spannungen am *Backgate* (U_{BG}) extrahiert, wie durch die grauen Linien in Abb. 6.9a dargestellt. Die Sensitivität der nGFETs in Abhängigkeit von der nominellen Kanallänge ist in Abb. 6.9b zu sehen.

Aus dieser Darstellung zeigt sich insbesondere für die passiv betriebenen nGFETs ($U_{BG} = 0\text{ V}$) eine mit der Kanallänge ansteigende Sensitivität. Aus der Verlängerung der nGFET-Kanallänge ergibt sich eine proportionale Vergrößerung der aktiven Fläche des nG. Aus einer Verlängerung des nGFET um den Faktor zehn ergibt sich im passiven Betrieb eine Steigerung der Sensitivität um etwa 100 %. Bei einem alleinigen oder dominaten Einfluss der Metall-nG Schottky-Barriere wäre hingegen nur ein geringer Anstieg der Sensitivität zu erwarten. Dementsprechend folgert sich, dass die Gassensitivität der nGFETs aus dem nG resultiert. Durch eine Extrapolation entlang der Trendlinie ergibt sich jedoch auch für einen infinitesimal kleinen nGFET eine Sensitivität, welche der Metall-nG Schottky-Barriere zuzuordnen ist.

Im Falle des aktiven Betriebs der nGFETs zeigt sich eine Veränderung der Längenabhängigkeit der NH_3 -Sensitivität. Durch U_{BG} ergibt sich eine Veränderung des Einflusses der Metall-nG Schottky-Barriere und der Korngrenzen-Potentialbarrieren. Aus dem Zusammenspiel der verschiedenen physikalischen Mechanismen der Gasinteraktion mit den nGFETs kann entsprechend der Einfluss der einzelnen Mechanismen gesteuert werden. So kann im Falle des aktiven Betriebs bei $U_{BG} = 30\text{ V}$ eine annähernd von der Länge unabhängige Sensitivität für NH_3 beobachtet werden, wobei die verbleibende Sensitivität von der Schottky-Barriere erzeugt wird. Um eine



(a) Backgate-Eingangskennlinien von nGFETs mit $W = 100 \mu\text{m}$ und ansteigender Kanallänge unter Einfluss von NH_3



(b) Sensitivität der nGFETs mit $W = 100 \mu\text{m}$ und ansteigender Kanallänge unter Einfluss von NH_3

Abb. 6.9.: Längenabhängigkeit der Sensitivität der nGFETs mit $W = 100 \mu\text{m}$ gegenüber einer Konzentration von 2 ppm Ammoniak (NH_3)

maximale NH_3 -Sensitivität zu erreichen, scheint in diesem Falle der passive Betrieb jedoch am vorteilhaftesten zu sein.

6.2.2 Stickstoffdioxid

Die *Backgate*-Eingangskennlinien des zuvor passiv betriebenen $75\ \mu\text{m}$ weiten und $6\ \mu\text{m}$ langen nGFET sind in Abb. 6.10 dargestellt. Die Eingangskennlinien wurden ebenfalls während einer schrittweisen Erhöhung (durchgängige Linien) und anschließenden Absenkung (gestrichelte Linien) der NO_2 -Konzentration mit einer jeweiligen Expositionszeit von drei Minuten gemessen. Zu Beginn und Ende der Messungen wurde jeweils eine Eingangskennlinie im Vakuum bei einem Vakuumdruck $p = 4 \cdot 10^{-5}$ mbar gemessen. Auf Grund der im passiven Betrieb festgestell-

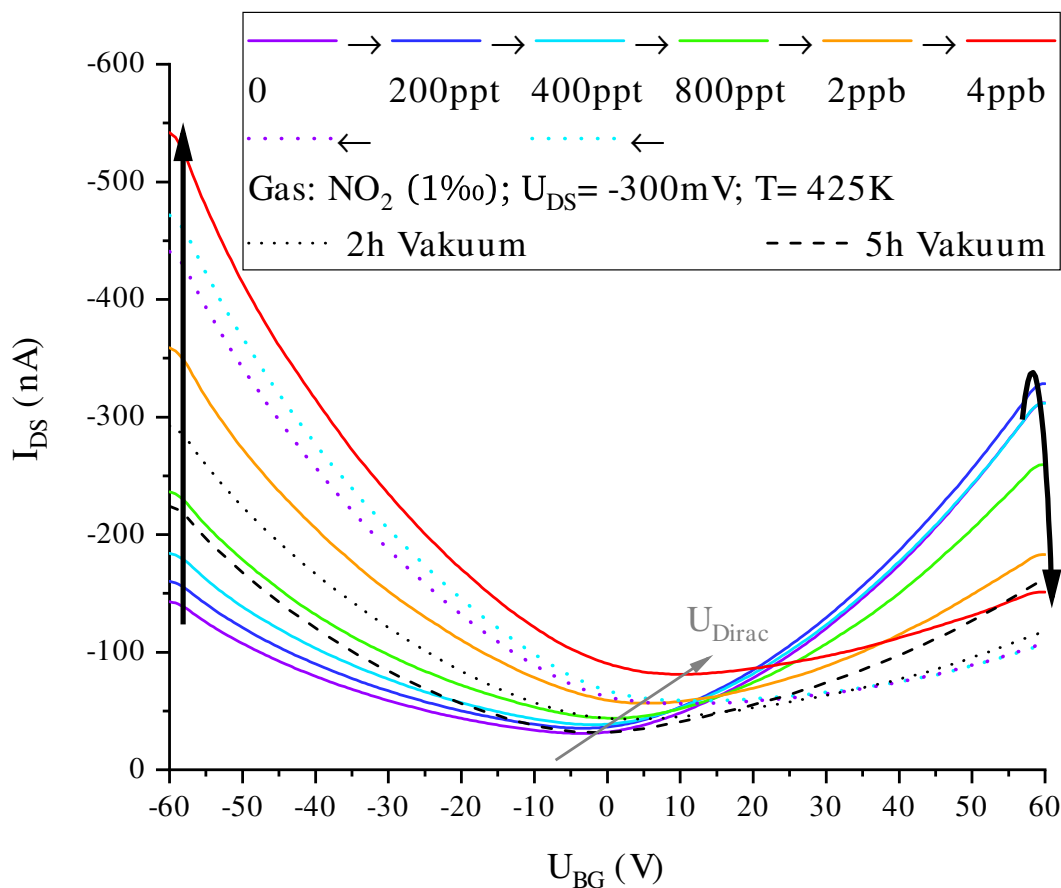


Abb. 6.10.: *Backgate*-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75\ \mu\text{m}$; $L = 6\ \mu\text{m}$) unter Einfluss von Stickstoffdioxid (NO_2). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen *Drain* und *Source* bei $U_{BG} = -60\text{V}$ und $U_{BG} = 60\text{V}$ andeuten.

ten langen Erholungszeit des nGFET wurden zusätzliche Messungen der Eingangskennlinie nach 2 Stunden und 5 Stunden durchgeführt.

Die Eingangskennlinien zeigen auch unter NO_2 -Exposition eine Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes. Die Verschiebung erfolgt jedoch in positiver Richtung. Dies ist auf eine Löcherdonation durch NO_2 zurückzuführen [7]. Des Weiteren ist der durch die Korngrenzen verursachte globale Anstieg des Stromes I_{DS} auch bei Exposition zu NO_2 zu sehen. Die NO_2 -Exposition bewirkt jedoch eine wesentlich drastischere Veränderung der Transkonduktanz des nGFET. In diesem Falle ergibt sich eine ansteigende Feldeffekt-Ladungsträgermobilität für die Löcher, wohingegen die der Elektronen stark absinkt.

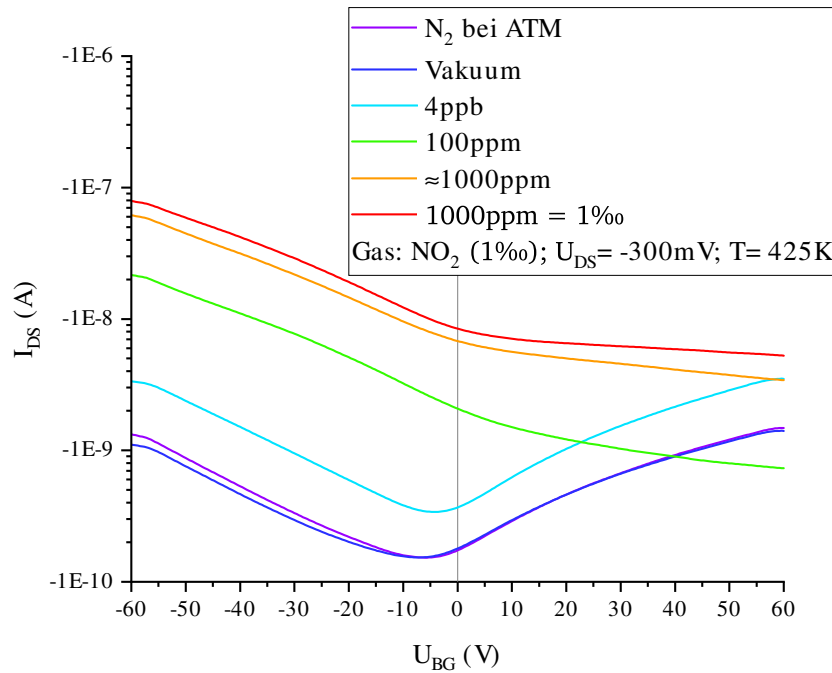
Von den Messungen der Eingangskennlinien bei absinkender NO_2 -Konzentration und schlussendlich im Vakuum zeigt sich erneut der lange andauernde Einfluss des NO_2 . Hieraus ergibt sich eine allgemein höhere Bindungsenergie der NO_2 -Gasmoleküle an das nG. An dieser langen Erholungsphase lässt sich jedoch beobachten, dass zunächst der globale Anstieg des Stromes I_{DS} und die Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes zu ihren ursprünglichen Werten zurückkehren. Erst im Anschluss ist auch eine Erholung der Transkonduktanz zu beobachten. Nichtsdestotrotz zeigt die Transkonduktanz nach 5 Stunden noch keine vollständige Erholung, wohingegen erstere Effekte weitestgehend regeneriert sind. Dementsprechend scheint die Veränderung der Transkonduktanz, respektive Veränderung der Feldeffekt-Ladungsträgermobilität durch Adsorptionsstellen mit höherer Bindungsenergie zu resultieren.

Im Gegensatz zu der vorherigen Exposition eines nGFET zu NH_3 weisen die Beiträge der verschiedenen physikalischen Mechanismen im Falle der Exposition zu NO_2 bei einer *Backgate*-Spannung von $U_{BG} = -60\text{ V}$ in die gleiche Richtung. Hingegen zeigt sich bei $U_{BG} = 60\text{ V}$ zunächst ein Anstieg von I_{DS} bis zu einer NO_2 -Konzentration von 200 ppt, ehe der Strom bei höheren Konzentrationen auf Grund einer niedrigeren Feldeffekt-Elektronenmobilität absinkt.

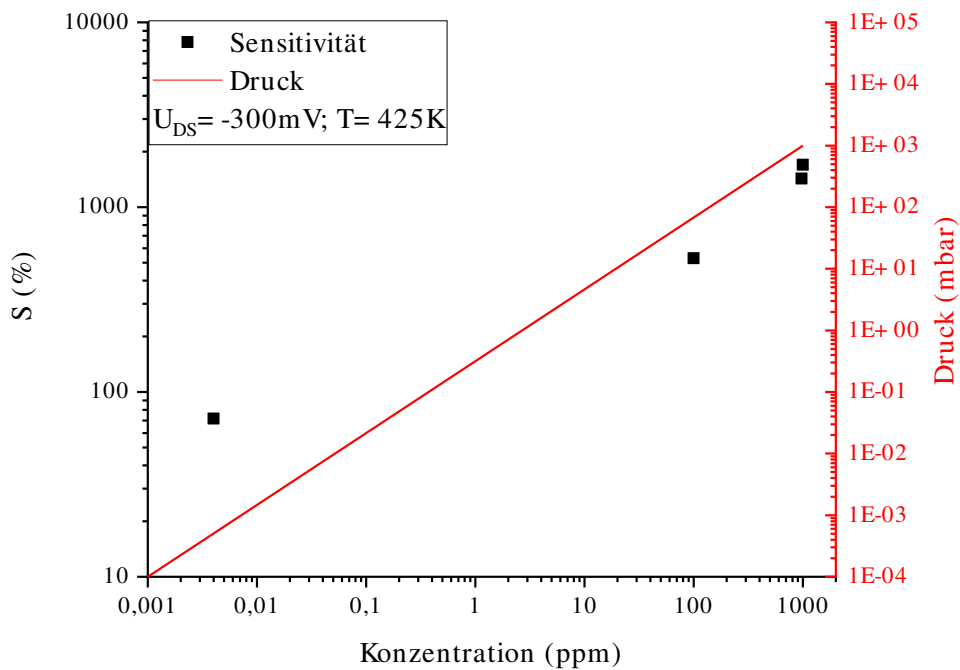
Extrapolation der NO_2 -Sensitivität bis Atmosphärendruck

Des Weiteren wurde der Einfluss höherer NO_2 -Konzentrationen bis zur Prüfgaskonzentration von 1 ‰ an einem 25 μm weiten und 10 μm langen nGFET evaluiert. Zu diesem Zwecke wurde die Vakuumkammer des Messstands mit dem NO_2 -Prüfgas ausgehend von einem Vakuumdruck von $4 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ befüllt. Außerdem wurde die *Backgate*-Eingangskennlinie des nGFET unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Messungen der Eingangskennlinien bis Atmosphärendruck in in Abb. 6.11a gezeigt.

Im Vergleich der *Backgate*-Eingangskennlinie in N_2 -Atmosphäre und unter Vakuum ist eine geringfügige positive Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) zu beobachten. Hieraus resultiert ein leicht erhöhter Strom I_{DS} bei negativen U_{BG} . Dies weist auf eine geringfügig erhöhte Lochdotierung hin. Diese Dotierung des nGFET kann durch eine Diffusion



(a) Backgate-Eingangskennlinien bei Flutung der Vakuumkammer mit dem 1 ‰ NO₂-Prüfgas bis Atmosphärendruck



(b) Sensitivität gegenüber 1 ‰ NO₂ bis Atmosphärendruck

Abb. 6.11.: Sensitivität eines aktiv betriebenen nGFET ($W = 25 \mu\text{m}$; $L = 10 \mu\text{m}$) bei Flutung der Vakuumkammer mit dem 1 ‰=1000 ppm Stickstoffdioxid (NO₂)-Prüfgas bis Atmosphärendruck

von atmosphärischem H_2O in die Vakuumkammer erklärt werden, weil diese nur mit einem geringen N_2 -Fluss gespült wird.

Unter Einfluss des NO_2 -Prüfgases zeigen sich erneut die bereits aus der Messung bei reduziertem Druck bekannten Phänomene. Der Dirac-Punkt wird jedoch mit einer Spannungsposition von $U_{\text{Dirac}} > 60\text{ V}$ außerhalb des Messbereichs geschoben. Möglich wäre jedoch auch, dass der nGFET durch eine durch das NO_2 erzeugte Bandlücke in ein unipolares Verhalten wechselt. Die Befüllung der Vakuumkammer wurde innerhalb weniger Minuten durchgeführt $t < 5$ Minuten. Dementsprechend sollte der Einfluss eines *Drift* durch die Expositionszeit vernachlässigbar sein. Der verwendete nGFET mit seiner kleineren aktiven Fläche des nG zeigt bei einer Konzentration von 4 ppb NO_2 eine entsprechend geringere Sensitivität.

Aus den *Backgate*-Eingangskennlinien wurde die Sensitivität bei einer Spannung am *Backgate* von $U_{\text{BG}} = 0\text{ V}$ extrahiert. Diese ist in Abhängigkeit vom Vakuumdruck in Abb. 6.11b zu sehen. Für die Prüfgaskonzentration von 1 ‰ NO_2 ergibt sich demnach eine Sensitivität größer 1000 %. Im Vergleich zu der Sensitivität bei 4 ppb NO_2 stellt dies trotzdem nur eine geringfügige Steigerung der Sensitivität um den Faktor 15 dar, trotz 250 000fach erhöhter NO_2 -Konzentration. Bereits im passiven Betrieb der nGFETs konnte ein logarithmischer Zusammenhang der Sensitivität und Gaskonzentration beobachtet werden. Hieraus ergibt sich, dass die anfänglich von NO_2 besetzten Adsorptionsstellen des nG einen starken Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der nGFETs haben. Hingegen haben höhere Konzentrationen, evtl. nach Besetzung aller Adsorptionsstellen, nur noch einen geringfügigen Einfluss auf Grund der sinkenden Wechselwirkung zwischen dem nG und dem NO_2 . Der geringe Anstieg der Sensitivität deutet außerdem ein niedriges Limit der maximalen Gaskonzentration an.

6.2.3 Kohlenmonoxid

Zuletzt wurden auch die *Backgate*-Eingangskennlinien des zuvor CO ausgesetzten passiv betriebenen $75\text{ }\mu\text{m}$ weiten und $7\text{ }\mu\text{m}$ langen nGFET gemessen. Die CO-Konzentration wurde auch in diesem Falle schrittweise mit einer jeweiligen Expositionszeit von drei Minuten erhöht und wieder abgesenkt. Erneut wurden vor Beginn und 15 Minuten nach der letzten CO-Exposition die Eingangskennlinien im Vakuum bei $4 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ gemessen.

Die Eingangskennlinien des nGFET unter Exposition zu CO sind in Abb. 6.12 abgebildet. Im Verlauf dieser ist nur eine vernachlässigbare Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes um $-0,8\text{ V}$ feststellbar. Zeitgleich zeigt auch die Transkonduktanz nur minimale Veränderungen, mit einer Verbesserung der Feldeffekt-Elektronenmobilität respektive Verschlechterung der Feldeffekt-Löchermobilität. Die Sensitivität des nGFET gegenüber CO ergibt sich somit hauptsächlich aus dem globalen Anstieg des Stromes I_{DS} .

Im Gegensatz zur Exposition der nGFETs zu NH_3 und NO_2 wird in diesem Falle eine vollständige Erholung der ursprünglichen Eingangskennlinie des nGFET innerhalb von 15 Minuten be-

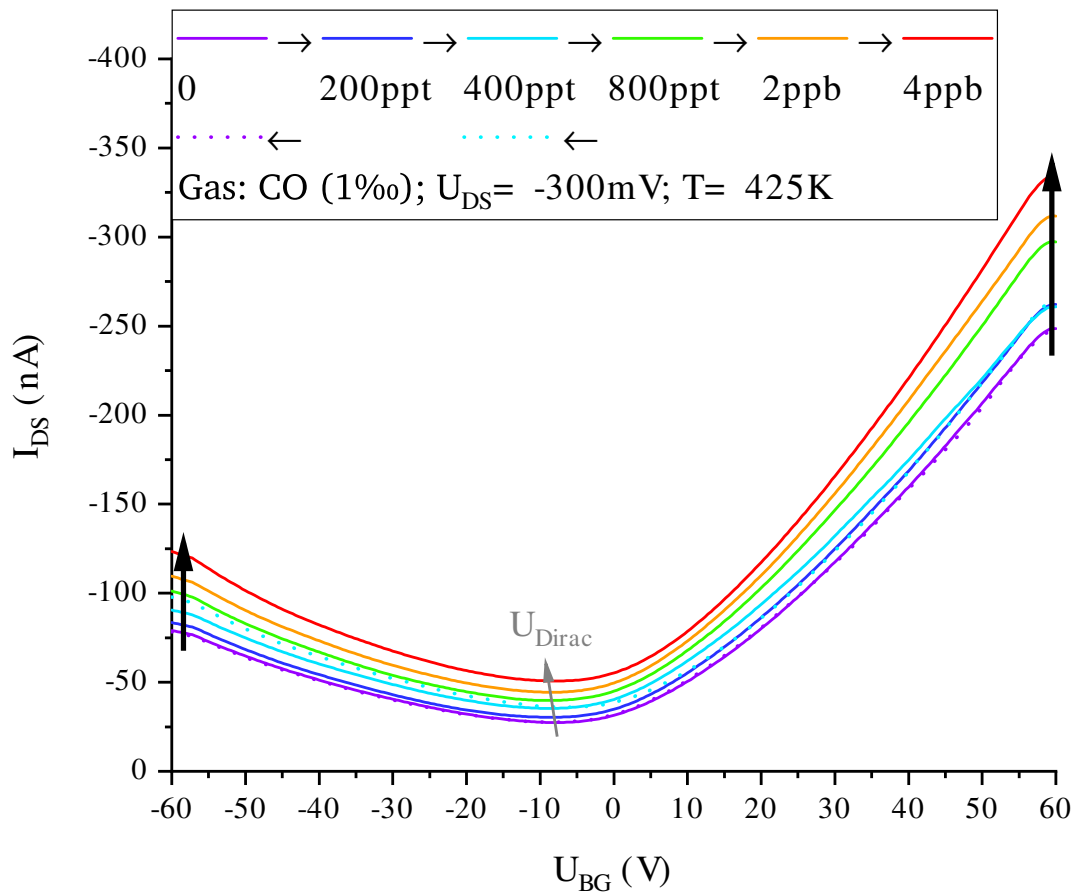
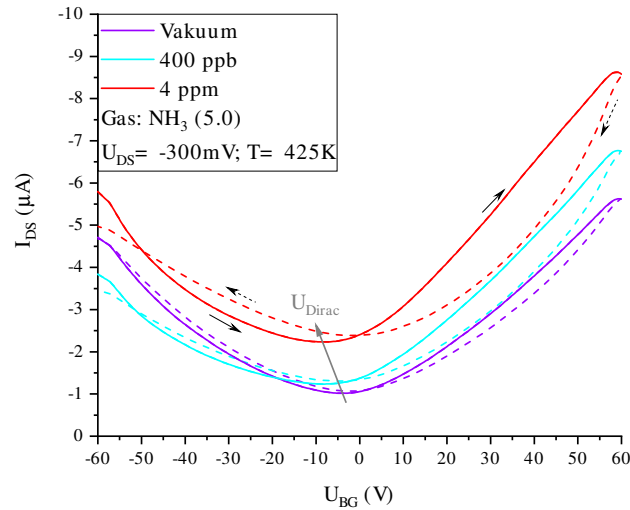


Abb. 6.12.: Backgate-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75 \mu\text{m}$; $L = 7 \mu\text{m}$) unter Einfluss von Kohlenmonoxid (CO). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen Drain und Source bei $U_{BG} = -60\text{V}$ und $U_{BG} = 60\text{V}$ andeuten.

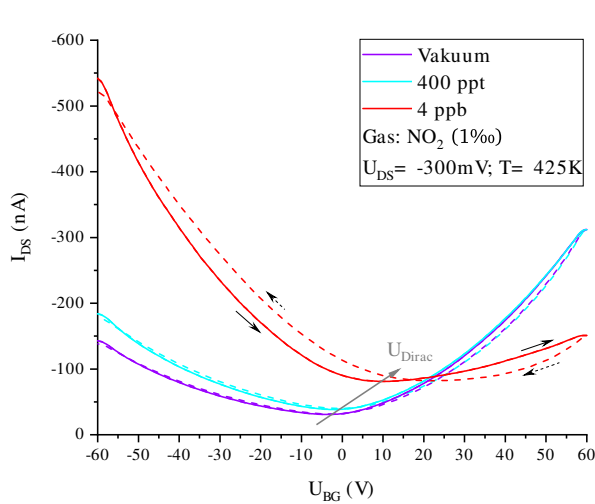
obachtet. Dies gilt ebenfalls für die Veränderung der Transkonduktanz. Kohlenmonoxid scheint entsprechend eine geringere Wechselwirkung mit dem nG zu besitzen als NO_2 . Im Falle des NH_3 ist auf Grund der drei Größenordnungen geringeren Konzentration des CO keine abschließende Bewertung bzgl. der Wechselwirkung möglich. Der nGFET zeigt bei Exposition zu CO unbeachtet von U_{BG} und der verwendeten Konzentrationen immer einen Anstieg von I_{DS} . Eine Überlagerung der physikalischen Mechanismen ist auch in diesem Falle zu beobachten, sodass sich bei $U_{BG} = 60\text{V}$ eine höhere Sensitivität im Vergleich zu $U_{BG} = -60\text{V}$ ergibt.

6.3 Selektivität von nGFETs

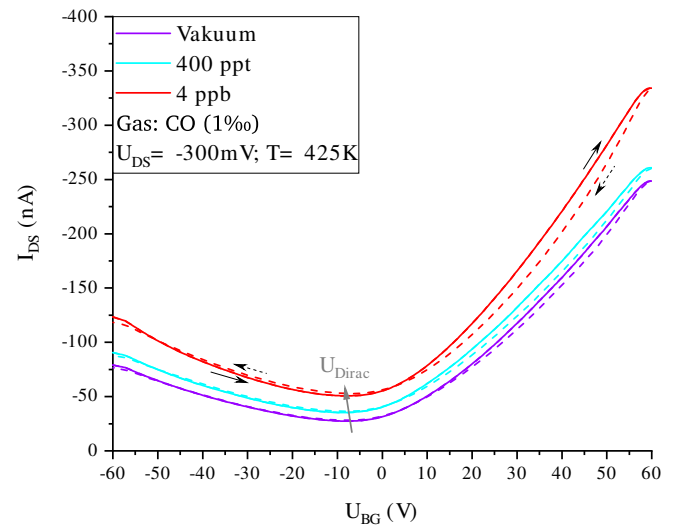
Bisher konnte gezeigt werden, dass die nGFETs die Möglichkeit zur Detektion von geringen Konzentrationen von NH_3 , NO_2 und CO bieten, jedoch besitzen die nGFETs ebenfalls eine schwache Sensitivität für kleine Konzentrationen von O_2 und $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$. Eine wichtige Eigenschaft für Gassen-



(a) Doppelmessungen der *Backgate*-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 100 \mu\text{m}$; $L = 3 \mu\text{m}$) unter Einfluss von Ammoniak (NH_3)



(b) Doppelmessungen der *Backgate*-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75 \mu\text{m}$; $L = 6 \mu\text{m}$) unter Einfluss von Stickstoffdioxid (NO_2)



(c) Doppelmessungen der *Backgate*-Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75 \mu\text{m}$; $L = 7 \mu\text{m}$) unter Einfluss von Kohlenmonoxid (CO)

Abb. 6.13.: Doppelmessungen der *Backgate*-Eingangskennlinien der nGFETs unter Einfluss verschiedener Gasarten

sor-Anwendungen ist jedoch die Möglichkeit, einzelne Gase selektiv zu detektieren, um bspw. die NH_3 -Konzentration in der Ausatemluft von einer schwankenden $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ -Konzentration zu unterscheiden.

Eine solche Möglichkeit der selektiven Gasdetektion folgt aus den im aktiven Betrieb der nGFETs gemessenen Eingangskennlinien. Aus diesen kann ein semi-passiver Betrieb bei konstanter Spannung $U_{BG} \neq 0\text{V}$ abgeleitet werden. Außerdem kann der Hystereseverlauf in den Doppelmessungen der Eingangskennlinien eine zusätzliche Informationen über die Gasart liefern.

Abb. 6.13 zeigt die Doppelmessungen der Eingangskennlinien der bereits in den vorherigen Abschnitten verwendeten nGFETs. Die Messungen wurden ebenfalls bei $U_{DS} = -300\text{mV}$ und einer Temperatur von $T = 425\text{K}$ durchgeführt. Die vorwärts verlaufenden Messungen von $U_{BG} = -60\text{V}$ nach $U_{BG} = 60\text{V}$ sind durch durchgängige Linien dargestellt, wohingegen die gegenläufigen Messungen von $U_{BG} = 60\text{V}$ nach $U_{BG} = -60\text{V}$ durch gestrichelte Linien dargestellt sind.

Ein erstes Selektionskriterium ergibt sich aus den Eingangskennlinien des bereits in Abschnitt 6.2 beschriebenen aktiven Betriebs der nGFETs. Demnach kann einzig aus den vorwärts gemessenen Eingangskennlinien eine Verschiebung der U_{Dirac} für ansteigende Gaskonzentrationen beobachtet werden, wie durch die grauen Pfeile in den Abb. 6.13 indiziert. Im Falle von NH_3 und CO kann eine negative Verschiebung von U_{Dirac} betrachtet werden, wohingegen NO_2 eine positive Verschiebung von U_{Dirac} erzeugt. Diese Verschiebungen von U_{Dirac} stimmen mit den Ergebnissen von Schedin et al. überein. Nach dieser Arbeitsgruppe ergibt sich die Richtung der Verschiebung von U_{Dirac} aus einer physikalischen Dotierung des nG durch Elektronen (NH_3 , CO) respektive Löcher (NO_2) [7]. Die Art der physikalischen Dotierung ermöglicht somit eine erste Unterscheidung der Gasart. Des Weiteren geht die Verschiebung von U_{Dirac} mit einer Veränderung der Transkonduktanz einher, sodass die Feldeffekt-Ladungsträgermobilität der durch die physikalische Dotierung angereicherten Ladungsträgerart ansteigt.

| | $S_{4\text{ppm NH}_3; 425\text{K}}$ | $S_{4\text{ppb NO}_2; 425\text{K}}$ | $S_{4\text{ppb CO; 425K}}$ |
|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| $U_{BG} = -60\text{V}$ | 51,1 % | 279,3 % | 56,1 % |
| $U_{BG} = -30\text{V}$ | 46,8 % | 298,9 % | 66,7 % |
| $U_{BG} = 0\text{V}$ | 127,5 % | 181,6 % | 75,9 % |
| $U_{BG} = 30\text{V}$ | 80,7 % | -19,7 % | 41,1 % |
| $U_{BG} = 60\text{V}$ | 51,3 % | -51,6 % | 34,3 % |

Tab. 6.2.: Spezifische Gassensitivitäten S für Ammoniak (NH_3), Stickstoffdioxid (NO_2) und Kohlenmonoxid (CO) für verschiedene Spannungen am *Backgate* (U_{BG}) extrahiert aus den Eingangskennlinien des aktiven Betriebs der nGFETs. Die optimale U_{BG} für eine maximale spezifische Gassensitivität ist in rot markiert, während der maximale Kontrast der Gassensitivität zwischen NO_2 und CO blau hervorgehoben ist.

Eine zweites Selektionskriterium ergibt sich durch den semi-passiven Betrieb der nGFETs mit konstanter Spannung $U_{BG} \neq 0\text{V}$, wodurch die Sensitivität für verschiedene Gase gesteuert werden kann. Tabelle 6.2 zeigt die Veränderungen der Sensitivitäten der nGFETs für die verschiedenen Gasarten in Abhängigkeit von U_{BG} , welche aus den Eingangskennlinien im aktiven Betrieb abgeleitet wurden. Hierdurch ergibt sich einerseits die Möglichkeit, U_{BG} zu optimieren um eine maximale spezifische Gassensitivität zu erzielen, wie in 6.2 rot markiert. Der für die gewählten Spannungen optimale Betriebspunkt der nGFETs zur Detektion von NH_3 und CO ergibt sich folglich bei $U_{BG} = 0\text{V}$, wohingegen dieser für NO_2 bei $U_{BG} = 30\text{V}$ liegt.

Andererseits besteht die Möglichkeit, die Sensitivität durch die Spannung U_{BG} zu einem maximalen Kontrast zu optimieren, sodass bspw., wie in Tab. 6.2 in blau hervorgehoben, eine negative Sensitivität für NO_2 und eine positive Sensitivität für CO erreicht wird. Auf Grund der Überlagerung der verschiedenen physikalischen Mechanismen in den nGFETs ist es möglich, dass solche Sensitivitäten nur bei bestimmten Konzentrations- und *Backgate*-Spannungsverhältnissen auftreten, wie im Falle des aktiven Betriebs zur Detektion von NH_3 und NO_2 (vgl. schwarze Pfeile aus Abb. 6.8 und 6.10).

Da bei Gasgemischen der Messwert der Sensitivität aus einer Superposition der Einflüsse der einzelnen Gasarten besteht, können die Einflüsse der Einzelgase über die Auswahl von U_{BG} verstärkt oder abgeschwächt werden. Durch den Betrieb von nGFETs mit unterschiedlichen U_{BG} kann entsprechend durch Mustererkennungsverfahren eine verbesserte Selektivität zwischen den Gasarten erzielt werden [182]. Hierfür besitzen die nGFETs idealerweise elektrisch voneinander isolierte *Backgates*, wodurch ein zeitgleicher Betrieb derselben möglich ist. Außerdem besteht durch die Herstellung von nGFETs mit verschiedenen Kanallängen die Möglichkeit, die von den Potentialbarrieren erzeugte Gassensitivität über den Beitrag der Schottky-Barriere im Verhältnis zum nG zu steuern (vgl. Abschnitt 6.2.1).

Als drittes Selektionskriterium zeigt sich bei Betrachtung der Doppelmessungen der Eingangskennlinien der nGFETs unter Exposition eines Gases eine Vergrößerung der Hystereseschleife. Zusätzlich fällt die Größe der Hystereseschleife in Abhängigkeit von der Gasart unterschiedlich aus.

Im Falle von NH_3 (vgl. Abb. 6.13a) zeigt sich eine Vergrößerung der Hystereseschleife von 4,4 V im Vakuum auf 13,2 V bei 4 ppm NH_3 . Dies entspricht einer Vergrößerung um den Faktor 3. Außerdem ergibt sich eine hysteresebasierte Verschiebung des Dirac-Punktes zwischen vorwärts- und rückwärtsgewandter Messung von $\Delta U_{\text{Dirac,Vakuum}} = 1,8\text{V}$ auf $\Delta U_{\text{Dirac,4 ppm NH}_3} = 6,4\text{V}$.

Trotz der geringeren Konzentration des NO_2 zeigt der zweite nGFET (vgl. Abb. 6.13b) mit einem Anstieg der ursprünglichen Breite von 1,6 V im Vakuum auf 11,2 V bei 4 ppb NO_2 eine größere Verbreiterung der Hystereseschleife um einen Faktor von 7. Die hysteresebasierte Verschiebung des Dirac-Punktes steigt ebenfalls stärker an und vergrößert sich von $\Delta U_{\text{Dirac,Vakuum}} = 0,8\text{V}$ auf $\Delta U_{\text{Dirac,4 ppb NO}_2} = 11,4\text{V}$.

Hingegen ergibt sich für den CO -exponierten nGFET (vgl. Abb. 6.13c) eine wesentlich geringere

Erweiterung der Hystereseschleife um einen Faktor von 2,25 von 1,6 V im Vakuum auf 3,6 V bei 4 ppb CO. Des Weiteren ergibt sich auch nur eine geringe hysteresebasierte Verschiebung des Dirac-Punktes von $\Delta U_{\text{Dirac}, 4 \text{ ppb CO}} = 1,2 \text{ V}$, welche vorab $\Delta U_{\text{Dirac}, \text{Vakuum}} = 0 \text{ V}$ beträgt.

Bereits in Kapitel 5 konnten aus der Drehrichtung der größten Hystereseschleife Ladungsträgereinfangstellen als Ursache für die Hysterese ausgemacht werden [144]. Somit folgt aus der Vergrößerung der Hystereseschleife eine höhere Dichte der an der Grenzfläche eingefangenen Ladungsträger (Q_{it}). Ausgehend von den Ergebnissen von Liao et al., welche die Bildung von Ladungsträgereinfangstellen durch H_2O -Adsorbate gezeigt haben [99], wird ein analoger Prozess für die verschiedenen Gasarten angenommen. Auf Grund der unterschiedlich starken Ausprägung der Hysterese bei Exposition zu den verschiedenen Gasarten müssen jedoch Unterschiede zwischen den gebildeten Ladungsträgereinfangstellen existieren, denn diese können andersartige Einfangquerschnitte oder energetisch unterschiedliche Positionen besitzen [183]. Demzufolge könnte eine weitere Unterscheidung der verschiedenen Gasarten bspw. durch eine spektroskopische Analyse der Ladungsträgereinfangstellen erreicht werden [184].

7 Zusammenfassung & Ausblick

Abschließend lässt sich sagen, dass durch die Optimierung der Silicium (Si)-CMOS-kompatiblen *in situ* chemisch-katalytischen Gasphasenabscheidung (CCVD) mit einer zusätzlichen Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht es möglich ist ohne zusätzlichen Transferprozess nanokristalline Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) auf einem Siliciumdioxid (SiO_2)- oder Siliciumnitrid (Si_3N_4)-Untergrund herzustellen. Das laterale Wachstum des *in situ* nanokristallinen Graphen (nG) ermöglicht dabei die Herstellung von nGFETs mit nominellen Kanallängen (L) bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$. Eine ausführliche Materialcharakterisierung, bestehend aus einer atmosphärischen elektrischen Analyse, topologischer Rasterkraftmikroskopie (AFM), Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie (CS-AFM), Raman-Spektroskopie und einer vergleichenden Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)-Studie mit Referenz-Graphenproben bestätigt das Vorhandensein von nG im Kanalbereich der nGFETs.

Mit einem neuen selbstkonstruierten halbautomatischen Wafertestsystem in einer Vakuumkammer wurden die elektrischen Eigenschaften der nGFETs für Gassensor-Anwendungen untersucht. Die zunächst durchgeführte elektrische Charakterisierung unter Vakuumbedingungen bestätigt dabei die Ausprägung einer Bandlücke im nG durch atmosphärische Adsorbate. Anschließend wurde im passiven Betrieb der nGFETs die Veränderung des Stromflusses zwischen *Drain* und *Source* (I_{DS}) gemessen. Bei einer Temperatur von 425 K erreichen die nGFETs bereits bei geringen Konzentrationen verschiedener toxischer Gase sehr hohe Sensitivitäten von: $S_{4\text{ppm NH}_3; 425\text{ K}} \approx 80\%$, $S_{4\text{ppb NO}_2; 425\text{ K}} \approx 300\%$, $S_{4\text{ppb CO}; 425\text{ K}} \approx 88\%$. Gleichzeitig ergibt sich für die atmosphärischen Gase bei einer Konzentration von 4 ppm nur eine Sensitivität $S_{\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_{(g)}; 425\text{ K}} < 1,5\%$.

Durch Eingangskennlinien wurde im aktiven Betrieb der nGFETs die Ursache der Sensitivität untersucht, wobei eine Überlagerung verschiedener physikalischer Mechanismen in Form einer physikalischen Dotierung, Veränderung der Feldeffekt-Ladungsträgermobilitäten und Modifikation der Potentialbarrieren zwischen den Graphen-Kristalliten des nG und des Metall-nG Schottky-Kontakts, entdeckt wurde.

Eine für Gassensor-Anwendungen notwendige Selektivität zur Unterscheidung verschiedener Gasarten resultiert ebenfalls aus den Doppelmessungen der Eingangskennlinien im aktiven Betrieb der nGFETs. Aus diesen resultieren als Selektivitätskriterien eine Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}), eine Veränderung der Feldeffekt-Ladungsträgermobilitäten, eine durch die Spannung am *Backgate* (U_{BG}) steuerbare Sensitivität, welche sich im Falle von Stickstoffdioxid (NO_2) zwischen $S_{4\text{ppb NO}_2; 425\text{ K}} \approx -51,6\%$ und $298,9\%$ steuern lässt, und

eine von Ladungsträgereinfangstellen verursachte Hysterese, dessen Größe von der Gasart abhängt.

Somit zeigen die einfach herzustellenden nGFETs insgesamt durch ihre hohe Sensitivität und die Möglichkeit der selektiven Detektion einzelner Gasarten vielversprechende Eigenschaften für zukünftige Gassensor-Anwendungen.

Ausblick

Aus der Kombination der *in situ* CCVD für die Massenherstellung von nGFETs mit einer Ausbeute von ungefähr 80 % und einem optimierten Maskenlayout ergibt sich die Möglichkeit auf einem Wafer mehrere nGFETs mit voneinander isolierten *Backgates* herzustellen. Diese nGFETs können anschließend bei verschiedenen U_{BG} betrieben werden, wodurch unter Verwendung von Mustererkennungsverfahren eine Verbesserung der Selektivität erreicht werden kann [182].

Bisher wurde jedoch insgesamt nur eine geringe Anzahl an Gasarten untersucht, und dies auch lediglich unter reduzierten Druckbedingungen, sodass an dieser Stelle noch Entwicklungspotential besteht. Des Weiteren kann zu diesem Zwecke auf Grund der Si-kompatiblen Herstellungsmethode eine direkte Integration einer zusätzlichen Si-basierten Signalverstärkungs- und Auswerte-elektronik in direkter Nähe zu den nGFETs durchgeführt werden.

Anhang



A Maskenlayout T67

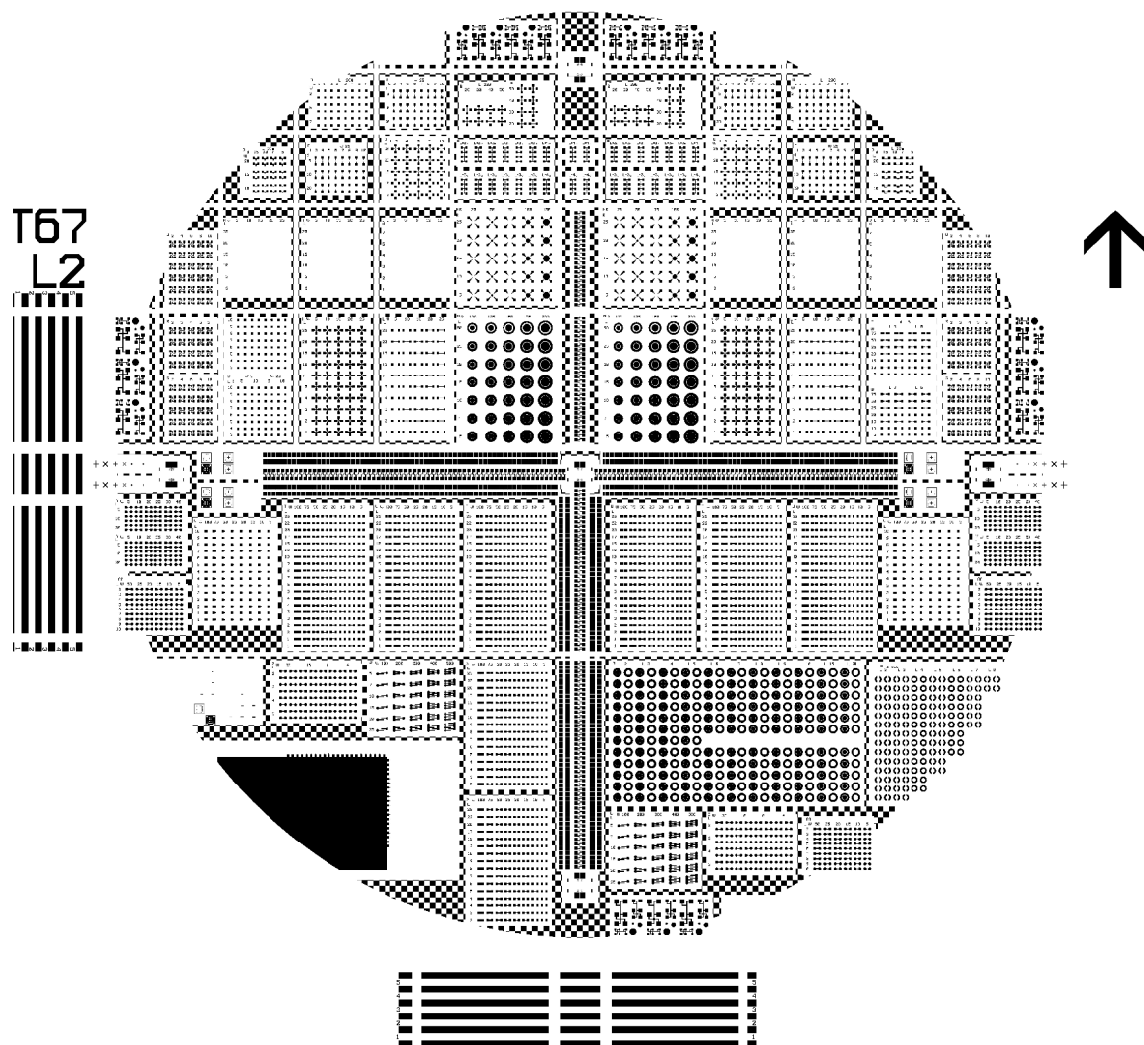


Abb. A.1.: Maskenlayout T67-L2

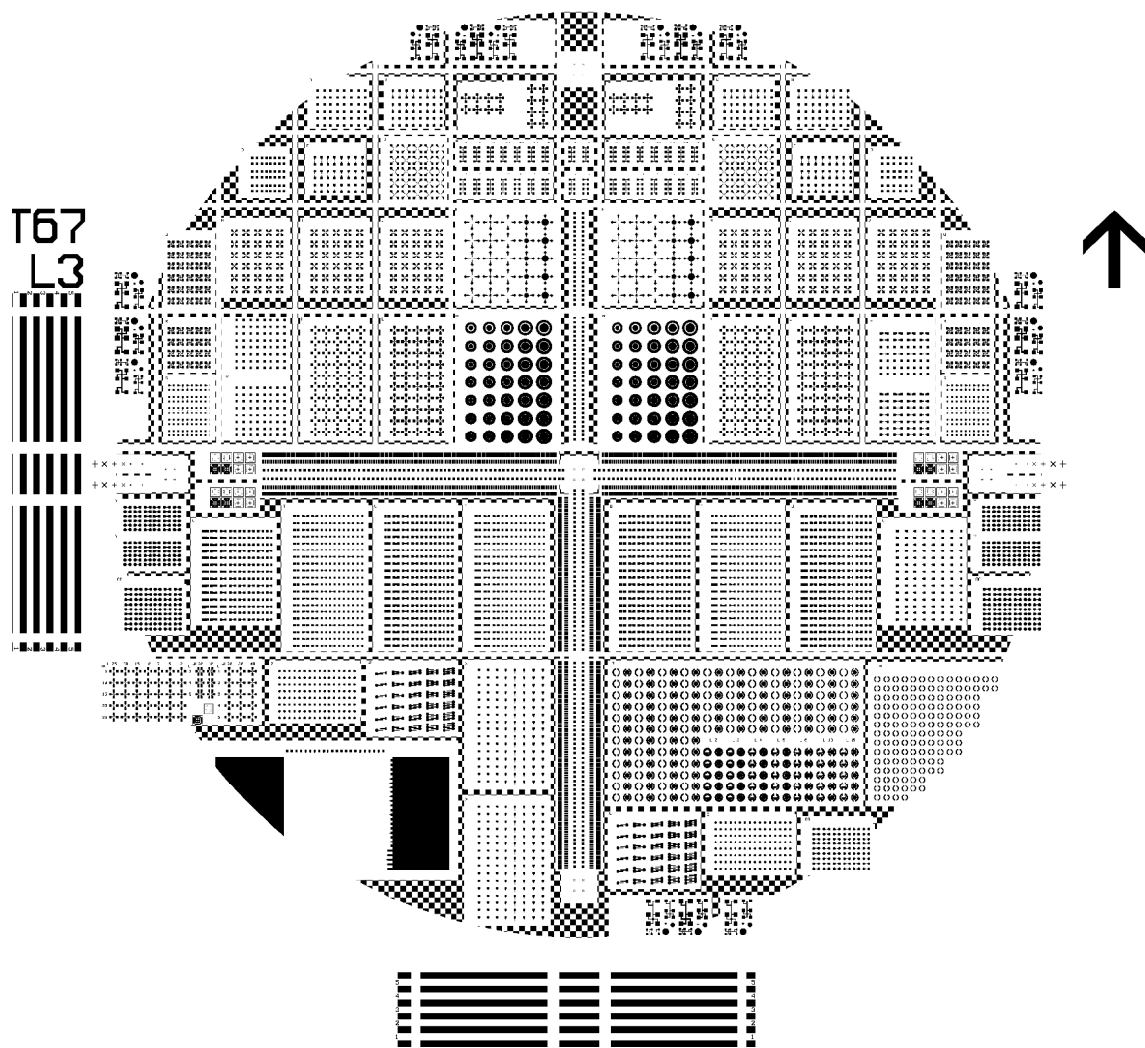


Abb. A.2.: Maskenlayout T67-L3

B Experimentelle Versuchsreihen

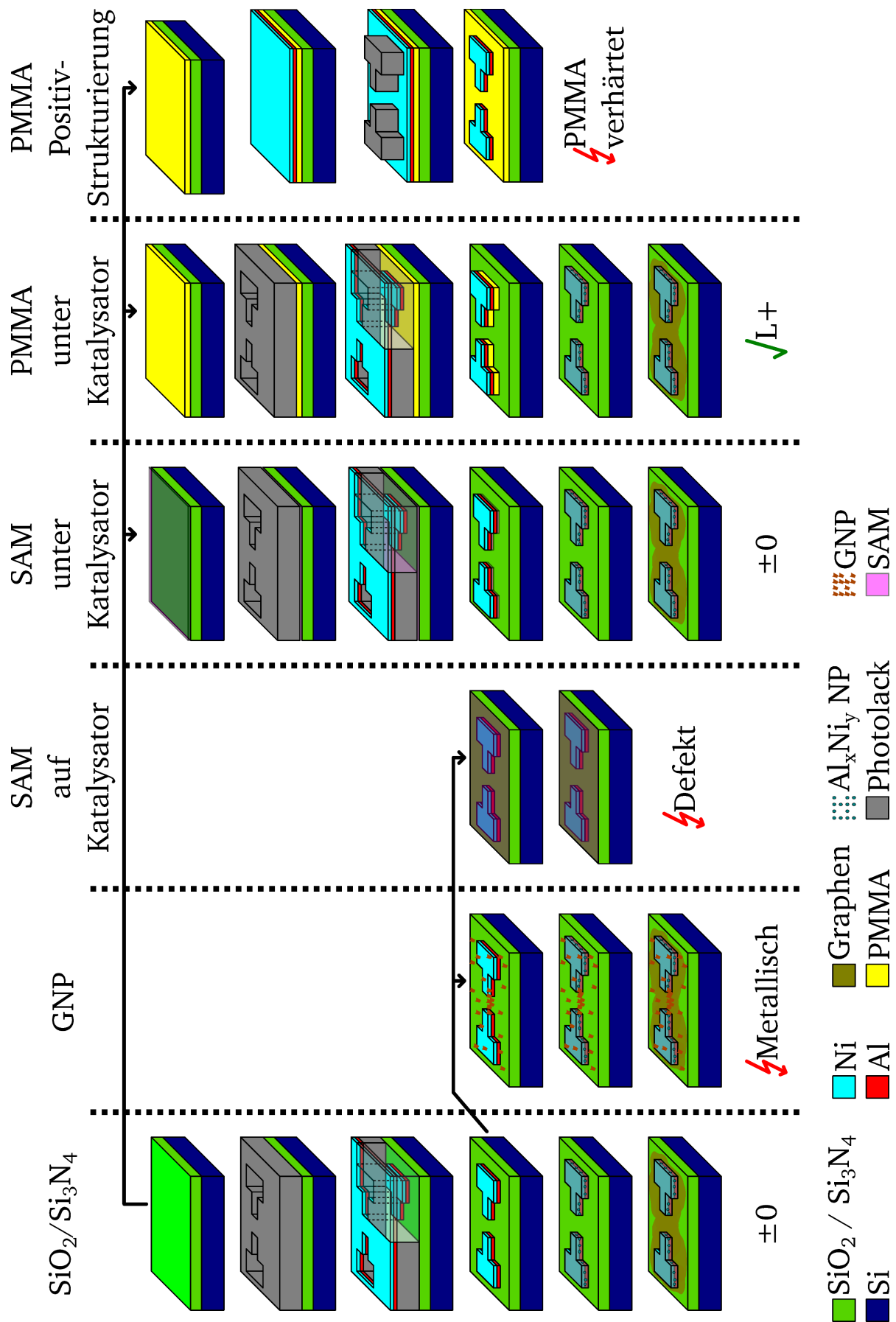
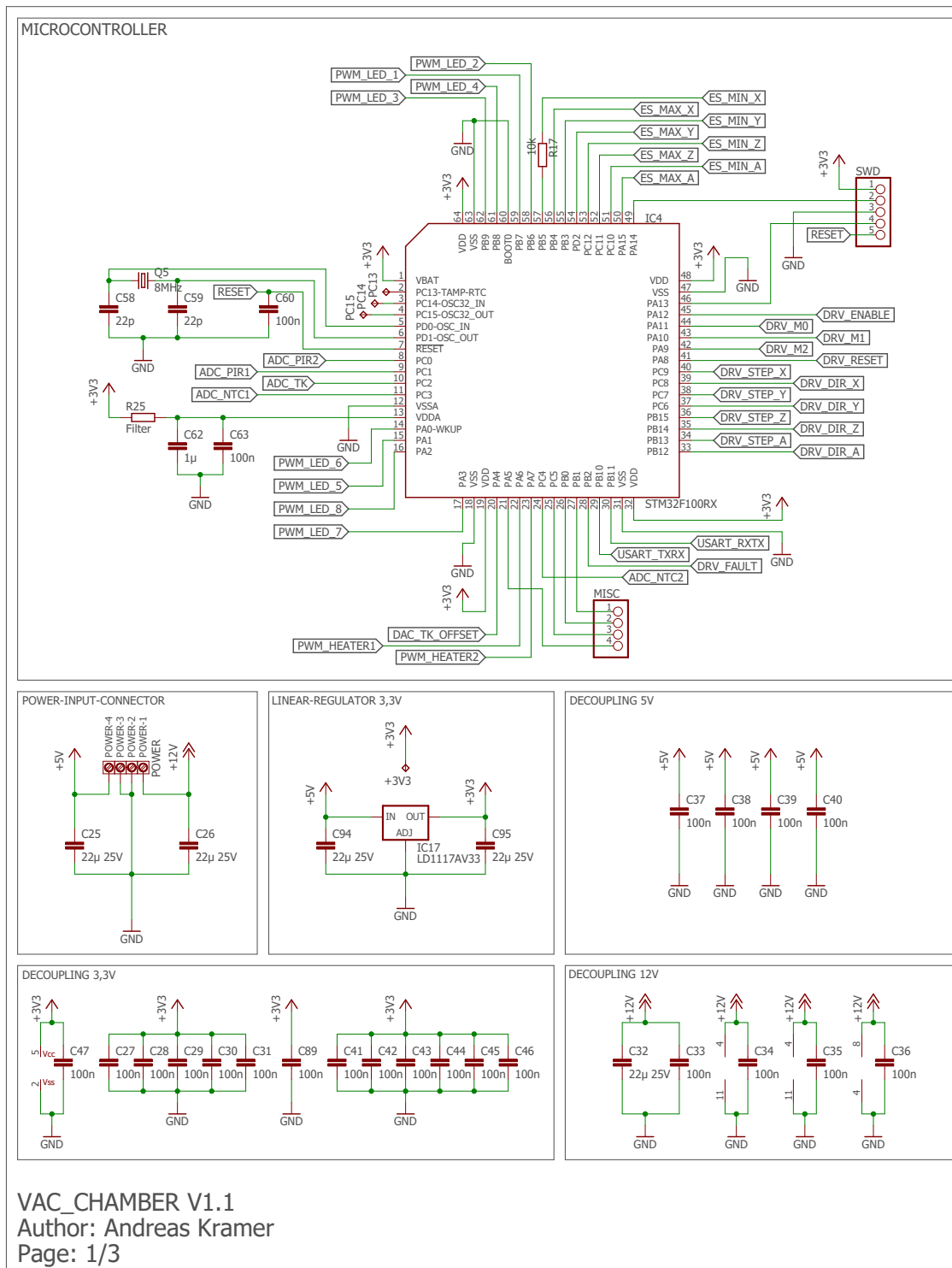


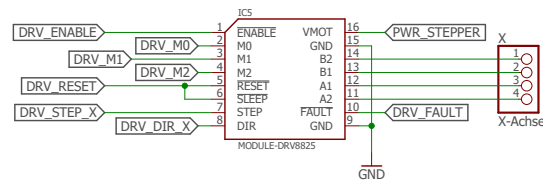
Abb. B.1.: Schematische Darstellung der durchgeführten Versuchsreihen

C Platinenlayout

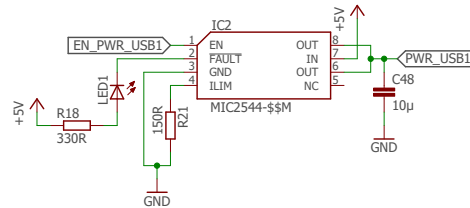


(a) Platinenlayout Teil 1/3

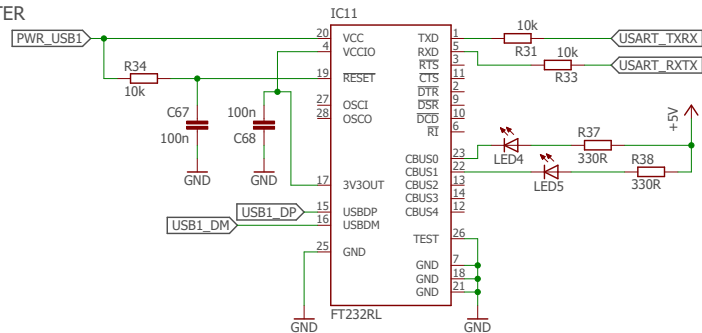
STEPPER DRIVERS x4



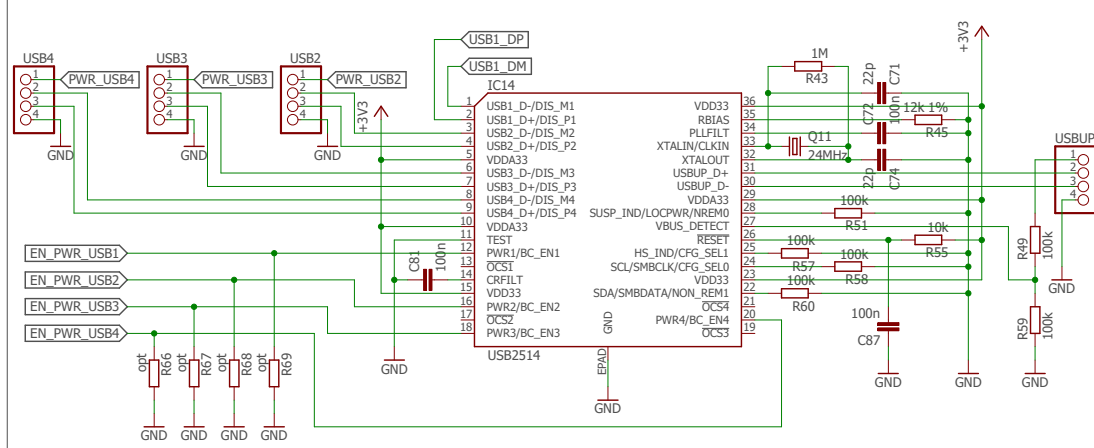
USB-POWER-CONTROLS x4



USB-USART-CONVERTER



4CH-USB-HUB



VAC_CHAMBER V1.1

Author: Andreas Kramer

Page: 2/3

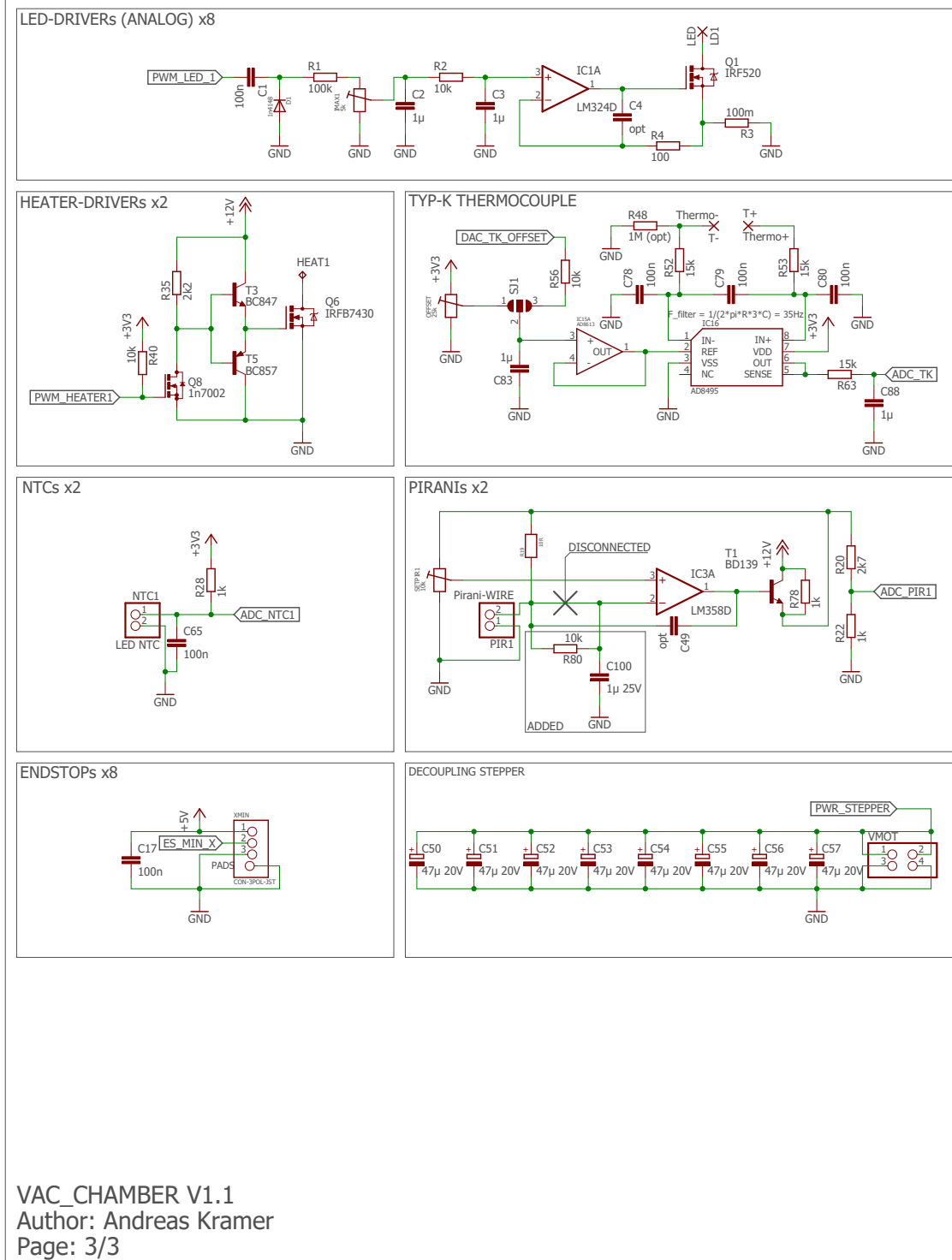


Abb. C.1.: Platinenlayout der Ansteuerung des Vakuummessstandes

Verzeichnisse



Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| 1.1. Kristallstrukturen der verschiedenen Allotrope von reinem Kohlenstoff | 2 |
| 1.2. Atomzustände und Hybridisierungsformen von Kohlenstoff | 3 |
| 1.3. σ - und π -Bindungen in einem hexagonalen Kohlenstoffring von Graphen | 4 |
| 1.4. Direktes und reziprokes Gitter von Graphen nach [24] | 6 |
| 1.5. Bandstruktur von Graphen in 2D und 3D | 8 |
| 1.6. Positive und negative Disklinationen durch Auftreten von Pentagon- und Heptagon-Ringen in Graphen. Der Ausschnitt, welcher eingefügt oder entfernt wird, ist grau schattiert dargestellt. Abb. übersetzt übernommen von [34] | 8 |
| 1.7. Darstellung von Korngrenzen und der dazugehörigen 1D-Brillouin-Zonen entlang $k_{ }$ für (a),(c) identische Kristallorientierungen und (b),(d) unterschiedliche Kristallorientierungen. Übernommen von [35] | 9 |
| 1.8. Behandlung des Übergangs zwischen einem Metall und einem Halbleiter auf Basis von Bändermodellen als Schottky-Kontakt | 10 |
| 1.9. Schematischer Aufbau und Bändermodell eines <i>Bulk</i> Silicium Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors | 12 |
| 1.10. Schematischer Aufbau und Bändermodell eines Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistors mit $\phi_M = \phi_{HL}$ | 14 |
| 1.11. Schematischer Aufbau und Eingangskennlinien von Graphen-Feldeffekttransistoren (GFETs) [43] | 15 |
| 1.12. Idealierte Signalantwort eines Halbleiter-Gassensors | 16 |
| 1.13. Gaseinfluss auf Korngrenzen-Potentialbarrieren zwischen den einzelnen Kristalliten eines Materials nach [44] | 17 |
| 1.14. Horizontalrohröfen am <i>Institut für Halbleitertechnik und Nanoelektronik (IHTN)</i> für die Herstellung thermischer Oxide | 19 |
| 1.15. Elektronenstrahlverdampfung zur Herstellung von Metallschichten durch physikalische Gasphasenabscheidung | 19 |
| 1.16. Prozessablauf der klassischen UV Photolithographie | 20 |
| 1.17. Prozessablauf der <i>Lift-Off</i> Lithographie | 21 |
| 1.18. <i>Applied Materials AVM1200</i> Atmosphärendruck-Gasphasenabscheidungsanlage für die Herstellung von Silicium-basierten Schichten und Kohlenstoffallotropen via katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung | 22 |

| | |
|---|----|
| 1.19. Atmosphärischer Messaufbau bestehend aus halbautomatischem Wafertestsystem <i>Rucker & Kolls 681A</i> und Halbleiter-Parameteranalysator <i>Keithley SCS4200</i> | 24 |
| 1.20. Darstellung des schematischen Messprinzips eines Rasterkraftmikroskop und des verwendeten <i>Veeco Dimension 3100</i> | 25 |
| 1.21. Schematische Energiediagramme der Raman-Streuprozesse | 27 |
| 1.22. Übersetzte und nach [63] modifizierte Phononendispersionsrelation von Graphen nach [60] | 28 |
| 1.23. Raman-Spektren von defektfreiem Graphen (oben), sowie Graphen mit Kristall- defekten (unten), übersetzt aus [63] | 29 |
| 1.24. Raman-Streuprozesse in Graphen [63] | 29 |
| 1.25. Veranschaulichung des Prinzips der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektrosko- pie und der Messkammer am Elektronenspeicherring <i>BESSY II</i> in Berlin | 32 |
| 2.1. Schematische Darstellung der Bauelementstruktur | 33 |
| 2.2. Globale Teststrukturen | 35 |
| 2.3. Lichtmikroskopische Aufnahme der T-Kontaktflächen der Transistoren auf dem Maskenlayout <i>T67-L2</i> | 36 |
| 2.4. Schematischer Verlauf des Basisprozess zur Herstellung von Graphen-Feldeffekt- transistoren | 37 |
| 2.5. Graphen-Nanopartikel-Dispersionen in verschiedenen Lösungsmitteln | 40 |
| 2.6. Lichtmikroskopische Aufnahmen von thermisch oxidierten Silicium-Wafern mit 90 nm Siliciumdioxid (SiO_2), beschichtet mit Graphen-Nanopartikel | 41 |
| 2.7. Exemplarische Rasterkraftmikroskopie-Messung der Topologie der Graphen-Na- nopartikel auf einem thermisch oxidierten Silicium-Wafer | 41 |
| 2.8. Semimetallische Eingangskennlinie eines mit Graphen-Nanopartikel via kataly- tisch-chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten Feldeffekttransistors | 42 |
| 2.9. Exfolierte Graphit- und Graphenflocken auf thermisch oxidiertem Silicium-Wafer und Raman-Spektren einer vereinzelt Graphenflocke | 44 |
| 2.10. Applikation von Octadecyltrichlorsilan nach Abscheidung des Metallkatalysators | 45 |
| 2.11. Vergleich des <i>Lift-Off</i> Resultats des Metallkatalysators auf Polymethylmethacrylat (PMMA) bei (a) dickerer und (b) dünnerer Schicht | 46 |
| 2.12. Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Dickenbestimmung der Polymethylmethacrylat (PM- MA)-Schicht verstärkten Metallkatalysatoren auf Siliciumdioxid (SiO_2) | 47 |
| 2.13. Via katalytisch-chemischer Gasphasenabscheidung (CCVD)-prozessierter Metall- katalysator mit dünner Polymethylmethacrylat (PMMA)-Schicht | 49 |
| 2.14. Veränderung der Katalysatoroberfläche durch Sauerstoff (O_2)-Plasmaveraschung | 49 |

| | |
|--|----|
| 3.1. Eingangskennlinienschar multipler nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nominellen Kanalweiten $W = 25\text{ }\mu\text{m}$; $50\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ mit ansteigender nomineller Kanallänge $L = 2\text{ }\mu\text{m}$; $3\text{ }\mu\text{m}$; $4\text{ }\mu\text{m}$; $5\text{ }\mu\text{m}$; $6\text{ }\mu\text{m}$; $7\text{ }\mu\text{m}$; $8\text{ }\mu\text{m}$; $9\text{ }\mu\text{m}$; $10\text{ }\mu\text{m}$; $12,5\text{ }\mu\text{m}$; $15\text{ }\mu\text{m}$; $17,5\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$ | 52 |
| 3.2. Ausgangskennlinie zweier nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nomineller Kanalweite $W = 50\text{ }\mu\text{m}$ und nomineller Kanallänge $L = 2\text{ }\mu\text{m}$ (linke Skala) respektive $L = 20\text{ }\mu\text{m}$ (rechte Skala) | 54 |
| 3.3. Kalibrierung der Anpresskraft der Messspitze durch Z-Höhen-Ablenkung-Messkurve und anschließende Bestimmung der mechanischen Stabilität des nanokristallinen Graphen auf Siliciumdioxid | 55 |
| 3.4. Höhenbestimmung des nanokristallinen Graphen durch mechanische Entfernung eines Teilareals | 57 |
| 3.5. Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie-Messung des nanokristallinen Graphen und Korrelation von elektrischen und topologischen Defekten | 58 |
| 3.6. In der Zählschritte-Achse versetzte Raman-Spektren des nanokristallinen Graphen (nG) auf Siliciumdioxid (SiO_2) und Siliciumnitrid (Si_3N_4) | 60 |
| 3.7. Flächenmessung der Zählschritt-Intensitäten I_G (1605 cm^{-1}) und I_{2D} (2700 cm^{-1}) bei einem nGFET auf SiO_2 , gemessen mit Anregungswellenlänge von 532 nm . . . | 61 |
| 3.8. Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie-Messungen des <i>in situ</i> nanokristallinen Graphen und von Referenzproben von <i>Graphenea</i> Graphen sowie Graphenoxid auf Siliciumdioxid (SiO_2) | 62 |
| 4.1. Statistische Evaluation von 524 nominell identischen nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit $W = 20\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ der Achsenkreuze durch <i>Backgate</i> -Eingangskennlinien | 66 |
| 4.2. Verteilung der Spannungsposition des Dirac-Punktes U_{Dirac} | 67 |
| 5.1. Selbstkonstruiertes Vakuummesssystem für die Charakterisierung von Halbleiterbauelementen unter kontrollierter Gasatmosphäre | 70 |
| 5.2. Schaltbild des Vakuummessstandes mit elektrischen Baugruppen in rot und mechanischen Aufbauten in grün. Der Gasfluss in der Vakuumkammer ist in türkis angedeutet. | 71 |
| 5.3. Eingangskennlinienschar multipler nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistoren (nGFETs) mit nominellen Kanalweiten $W = 25\text{ }\mu\text{m}$; $50\text{ }\mu\text{m}$ und $100\text{ }\mu\text{m}$ mit ansteigender nomineller Kanallänge $L = 2\text{ }\mu\text{m}$; $3\text{ }\mu\text{m}$; $4\text{ }\mu\text{m}$; $5\text{ }\mu\text{m}$; $6\text{ }\mu\text{m}$; $7\text{ }\mu\text{m}$; $8\text{ }\mu\text{m}$; $9\text{ }\mu\text{m}$; $10\text{ }\mu\text{m}$; $12,5\text{ }\mu\text{m}$; $15\text{ }\mu\text{m}$; $17,5\text{ }\mu\text{m}$ und $20\text{ }\mu\text{m}$ in Vakuum | 74 |

| | |
|---|----|
| 5.4. Vergleich der Doppelmessungen der Eingangskennlinien in linearer (schwarze Linien) und logarithmischer Skalierung (rote Linien) eines nGFET mit $W = 100\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 4\text{ }\mu\text{m}$ in Luft (Lineare Skala: ■, Logarithmische Skala: ■) als auch in Vakuum (Lineare Skala: ●, Logarithmische Skala: ●). Zusätzlich sind die Regimes der Löcher- respektive Elektronenleitung und die hysteresebasierte Verschiebung des Dirac-Punktes U_{Dirac} gekennzeichnet. | 75 |
| 5.5. Doppelmessungen der Eingangskennlinie eines $W = 75\text{ }\mu\text{m}$, $L = 8\text{ }\mu\text{m}$ nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors mit variabler Messgeschwindigkeit $\Delta U_{BG}/\Delta t$ in Vakuum | 78 |
| 5.6. Stabilität der elektrischen Eingangskennlinie eines nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors mit $W = 75\text{ }\mu\text{m}$, $L = 7\text{ }\mu\text{m}$ im Dauerbetrieb über 60 kontinuierlich durchgeführte Doppelmessungen | 79 |
| 6.1. Schaltbilder des passiv respektive aktiv betriebenen nanokristallinen Graphen-Feldeffekttransistors (nGFET) mit elektrischen Kontakten <i>Source</i> (S), <i>Drain</i> (D) und <i>Backgate</i> und der Spannung zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> (U_{DS}) und der Spannung am <i>Backgate</i> (U_{BG}) | 82 |
| 6.2. Verhalten eines nGFET mit $W = 50\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ unter Exposition zu den Luftbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bei Raumtemperatur ($300\text{ K} \approx 25\text{ }^\circ\text{C}$) | 83 |
| 6.3. Verhalten eines nGFET mit $W = 50\text{ }\mu\text{m}$ und $L = 3\text{ }\mu\text{m}$ unter Exposition zu den Luftbestandteilen Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf bei 425 K | 84 |
| 6.4. Reaktion eines passiv betriebenen nGFET ($W = 100\text{ }\mu\text{m}$; $L = 3\text{ }\mu\text{m}$) auf einen 2 s-Ammoniak (NH_3) Puls bei 300 K und 425 K | 85 |
| 6.5. Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 100\text{ }\mu\text{m}$; $L = 3\text{ }\mu\text{m}$) und eines MQ-135 Sensor bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Ammoniak (NH_3) | 87 |
| 6.6. Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 75\text{ }\mu\text{m}$; $L = 6\text{ }\mu\text{m}$) bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Stickstoffdioxid (NO_2) | 88 |
| 6.7. Verhalten eines passiv betriebenen nGFET ($W = 75\text{ }\mu\text{m}$; $L = 7\text{ }\mu\text{m}$) bei Exposition zu verschiedenen Konzentrationen von Kohlenmonoxid (CO) | 90 |
| 6.8. <i>Backgate</i> -Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 100\text{ }\mu\text{m}$; $L = 3\text{ }\mu\text{m}$) unter Einfluss von Ammoniak (NH_3). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> bei $U_{BG} = -60\text{ V}$ und $U_{BG} = 60\text{ V}$ andeuten. | 92 |
| 6.9. Längenabhängigkeit der Sensitivität der nGFETs mit $W = 100\text{ }\mu\text{m}$ gegenüber einer Konzentration von 2 ppm Ammoniak (NH_3) | 95 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.10. | <i>Backgate</i> -Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75\text{ }\mu\text{m}$; $L = 6\text{ }\mu\text{m}$) unter Einfluss von Stickstoffdioxid (NO_2). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> bei $U_{BG} = -60\text{ V}$ und $U_{BG} = 60\text{ V}$ andeuten. | 96 |
| 6.11. | Sensitivität eines aktiv betriebenen nGFET ($W = 25\text{ }\mu\text{m}$; $L = 10\text{ }\mu\text{m}$) bei Flutung der Vakuumkammer mit dem $1\text{ ‰}=1000\text{ ppm}$ Stickstoffdioxid (NO_2)-Prüfgas bis Atmosphärendruck | 98 |
| 6.12. | <i>Backgate</i> -Eingangskennlinien eines nGFET ($W = 75\text{ }\mu\text{m}$; $L = 7\text{ }\mu\text{m}$) unter Einfluss von Kohlenmonoxid (CO). Der graue Pfeil zeigt die Richtung der Verschiebung der Spannungsposition des Dirac-Punktes (U_{Dirac}) an, wohingegen die schwarzen Pfeile die Evolution des Stromflusses zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> bei $U_{BG} = -60\text{ V}$ und $U_{BG} = 60\text{ V}$ andeuten. | 100 |
| 6.13. | Doppelmessungen der <i>Backgate</i> -Eingangskennlinien der nGFETs unter Einfluss verschiedener Gasarten | 101 |
| A.1. | Maskenlayout T67-L2 | 110 |
| A.2. | Maskenlayout T67-L3 | 111 |
| B.1. | Schematische Darstellung der durchgeführten Versuchsreihen | 114 |
| C.1. | Platinenlayout der Ansteuerung des Vakuummessstandes | 118 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| 2.1. Hergestellte Graphen-Nanopartikel (GNP)-Dispersionen mit verschiedenen Lösungsmitteln und variablem Graphen-Nanopartikel-Gewichtsanteil | 39 |
| 6.1. Verwendete Gase | 81 |
| 6.2. Spezifische Gassensitivitäten S für Ammoniak (NH_3), Stickstoffdioxid (NO_2) und Kohlenmonoxid (CO) für verschiedene Spannungen am <i>Backgate</i> (U_{BG}) extrahiert aus den Eingangskennlinien des aktiven Betriebs der nGFETs. Die optimale U_{BG} für eine maximale spezifische Gassensitivität ist in rot markiert, während der maximale Kontrast der Gassensitivität zwischen NO_2 und CO blau hervorgehoben ist. | 102 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------|---|
| Al | Aluminium |
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid |
| Ar | Argon |
| AFM | Rasterkraftmikroskopie – <i>Atomic Force Microscopy</i> |
| APCVD | chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck – <i>Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition</i> |
| BeCu | Beryllium-Kupfer |
| C | Kohlenstoff |
| CCVD | Katalytisch-chemische Gasphasenabscheidung – <i>Catalytic Chemical Vapor Deposition</i> |
| ChemFET | Chemisch sensitiver Feldeffekttransistor |
| CH ₄ | Methan |
| CNT | Kohlenstoffnanoröhre |
| CMOS | Komplementäre Metall-Oxid-Halbleiter – <i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i> |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CS-AFM | Strom-Spannungs-Rasterkraftmikroskopie – <i>Current Sensing Atomic Force Microscopy</i> |
| CVD | Chemische Gasphasenabscheidung – <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| D | <i>Drain</i> |
| DMF | Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| ETFE | Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer |
| ESTP | Ethylacetat |

| | |
|---|--|
| FEP | Fluorethylenpropylen |
| G | <i>Gate</i> |
| GO | Graphenoxid |
| GNP | Graphen-Nanopartikel |
| GFET | Graphen-Feldeffekttransistor |
| H₂ | Wasserstoff |
| H₂O | Wasser |
| H₂O_(g) | Wasserdampf |
| H₃PO₄, 85% | Phosphorsäure |
| HAc | Essigsäure |
| HF | Flusssäure |
| HMDS | Hexamethyldisilazan |
| HOPG | Hoch orientiertes pyrolytisches Graphit – <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> |
| IHTN | <i>Institut für Halbleitertechnik und Nanoelektronik</i> |
| IKR | Kaltkathoden-Vakuummesszelle |
| iTO | Optisches Phonon mit einer Schwingung parallel zur Graphenebene, aber senkrecht (transversal) zur C-C Achse der Kohlenstoffatome der Einheitszelle |
| iLO | Optisches Phonon mit einer Schwingung parallel zur Graphenebene und parallel (longitudinal) zur C-C Achse der Kohlenstoffatome der Einheitszelle |
| LED | Leuchtdiode – <i>Light Emitting Diode</i> |
| LN₂ | Flüssigstickstoff |
| MFC | Massendurchflussregler – <i>Mass Flow Controller</i> |
| MOSFET | Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor – <i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor</i> |
| N₂ | Stickstoff |
| NMP | N-Methyl-2-pyrrolidon |
| NEXAFS | Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie – <i>Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure</i> |

| | |
|------------------------------------|--|
| NH₃ | Ammoniak |
| Ni | Nickel |
| nG | nanokristallines Graphen |
| nGFET | nanokristalliner Graphen-Feldeffekttransistor |
| NO₂ | Stickstoffdioxid |
| O₂ | Sauerstoff |
| ODTS | Octadecyltrichlorsilan |
| PH₃ | Monophosphan |
| PMMA | Polymethylmethacrylat |
| ppm | Anteile pro Million – <i>parts-per-million</i> |
| ppb | Anteile pro Milliarde – <i>parts-per-billion</i> |
| ppt | Anteile pro Billion – <i>parts-per-trillion</i> |
| PTB | <i>Physikalisch-Technische Bundesanstalt</i> |
| PVD | Physikalische Gasphasenabscheidung |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RP | Drehschieberpumpe (Grobvakuumpumpe) – <i>Rough Pump</i> |
| SAM | Selbstjustierende Monolage – <i>Self Assembled Monolayer</i> |
| S | <i>Source</i> |
| SB MOSFET | Schottky-Barrieren Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor |
| Si | Silicium |
| SiC | Siliciumcarbid |
| SiH₄ | Monosilan |
| SiO₂ | Siliciumdioxid |
| Si₃N₄ | Siliciumnitrid |
| SMU | Quellen- und Messeinheit – <i>Source Measure Unit</i> |
| SnO₂ | Zinnoxid |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |

| | |
|------------|---------------------|
| TMP | Turbomolekularpumpe |
|------------|---------------------|

| | |
|-----------|--------------|
| UV | Ultraviolett |
|-----------|--------------|

| | |
|------------|----------|
| ZnO | Zinkoxid |
|------------|----------|

Symbolverzeichnis

| | |
|---------------------------|--|
| A | Fläche |
| a | Gitterparameter |
| a_{CC} | Abstand von zwei Kohlenstoffatomen in der Graphenebene |
| \vec{a} | Gittervektor |
| \vec{b} | reziproker Gittervektor |
| C_{BG} | <i>Backgate</i> Kapazität |
| c | Konzentration |
| c_0 | Lichtgeschwindigkeit |
| χ | Elektronenaffinität |
| d | Dicke des Dielektrikum |
| D_{it} | Dichte der Grenzflächen-Ladungsträgereinfangstellen |
| E | Energie |
| E_c | Leitungsband-Energie |
| E_F | Fermi-Energie |
| E_G | Bandlückenenergie |
| E_v | Valenzband-Energie |
| E_0 | Vakuumenergie |
| e_0 | Elementarladung |
| ϵ_0 | Permittivität des Vakuum |
| ϵ_{SiO_2} | Permittivität von Siliciumdioxid |
| G | elektrische Leitfähigkeit |
| g_m | Transkonduktanz |
| h | Planksches Wirkungsquantum |

| | |
|---------------|---|
| \hbar | reduziertes Planksches Wirkungsquantum |
| I_{DS} | Stromfluss zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> |
| δ_{ij} | Kronecker-Delta |
| \vec{k} | Wellenzahlvektor |
| L | nominelle Kanallänge |
| λ | Wellenlänge |
| m^* | effektiven Masse der Ladungsträger |
| N_{it} | Dichte eingefangener Ladungsträger |
| n | Stoffmenge |
| p | Vakuumdruck |
| p_i | Partialdruck |
| Φ_M | Elektronenaustrittsarbeit des Metalls |
| Φ_{HL} | Elektronenaustrittsarbeit des Halbleiters |
| Φ_B | Potential der Schottky-Barriere |
| Ψ | Elektronen-Wellenfunktion |
| q | (Kristall-)Impuls |
| Q | Ladung |
| Q_{it} | Dichte der an der Grenzfläche eingefangenen Ladungsträger |
| R_G | universelle Gaskonstante |
| sp | Sollwert der Ablenkungsspannung |
| S | Sensitivität |
| t | Zeit |
| T | Temperatur |
| U | elektrisches Potential |
| U_{BG} | Spannung am <i>Backgate</i> |
| U_{DS} | Spannung zwischen <i>Drain</i> und <i>Source</i> |
| U_{Dirac} | Spannungsposition des Dirac-Punktes |

| | |
|----------|--|
| U_b | Spannung am Metall des Metall-Halbleiter Kontaktes |
| U_{Bi} | Kontaktpotential |
| V | Volumen |
| W | nominelle Kanalweite |
| W_D | Weite der Verarmungszone |
| x | Ort |

Vakuumschaltzeichen



Kaltkathoden-
Vakuummesszelle



Wärmeleitungs-
Vakuummesszelle



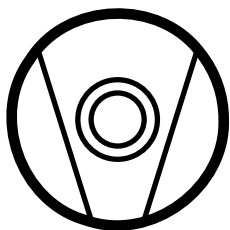
Massendurchflussregler



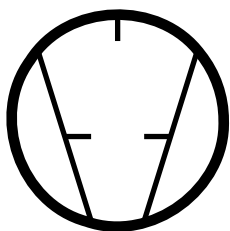
Nadelventil



Vakuumventil



Turbomolekularpumpe



Drehschieberpumpe

Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz zum schutz vor schädlichen umwelteinwirkungen durch luftverunreinigungen, geräusche, erschütterungen und ähnliche vorgänge (bundes-immissionsschutzgesetz - bimschg), 1974.
- [2] 2014.
- [3] Dylan B. Millet. Atmospheric volatile organic compound measurements during the pittsburgh air quality study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. *Journal of Geophysical Research*, 110(D7), 2005.
- [4] N Taguchi. Method for making a ges-sensing element, 1971.
- [5] H.R. Tränkler and E. Obermeier. *Sensortechnik: Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Springer, 1998.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–9, 2004.
- [7] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat Mater*, 6(9):652–5, 2007.
- [8] A. Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 9(11):868–71, 2010.
- [9] Daniel R. Cooper, Benjamin D’Anjou, Nageswara Ghattamaneni, Benjamin Harack, Michael Hilke, Alexandre Horth, Norberto Majlis, Mathieu Massicotte, Leron Vandsburger, Eric Whiteway, and Victor Yu. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012:1–56, 2012.
- [10] C. Wang, W. Chen, C. Han, G. Wang, B. Tang, C. Tang, Y. Wang, W. Zou, W. Chen, X. A. Zhang, S. Qin, S. Chang, and L. Wang. Growth of millimeter-size single crystal graphene on cu foils by circumfluence chemical vapor deposition. *Sci Rep*, 4:4537, 2014.
- [11] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [12] The Royal Swedish Academy of Science. The nobel prize in physics 2010, Oct 5 2010.
- [13] N. D. Mermin and H. Wagner. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Physical Review Letters*, 17(22):1133–1136, 1966.

-
- [14] N. D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Physical Review*, 176(1):250–254, 1968.
- [15] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60–3, 2007.
- [16] Lian-Mao Peng, Zhiyong Zhang, and Sheng Wang. Carbon nanotube electronics: recent advances. *Materials Today*, 17(9):433–442, 2014.
- [17] S. J. Han, J. Tang, B. Kumar, A. Falk, D. Farmer, G. Tulevski, K. Jenkins, A. Afzali, S. Oida, J. Ott, J. Hannon, and W. Haensch. High-speed logic integrated circuits with solution-processed self-assembled carbon nanotubes. *Nat Nanotechnol*, 2017.
- [18] Lorraine Rispal. *Large Scale Fabrication of Field-Effect Devices based on In Situ Grown Carbon Nanotubes*. Dissertation, TU Darmstadt, 2009.
- [19] Günther Jung Eberhard Breitmaier. *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*. Thieme, Stuttgart New York, NY, 2009.
- [20] Peter Schmüser. *Die Schrödinger-Gleichung*, book section Chapter 2, pages 23–32. Springer-Lehrbuch. Springer, 2012.
- [21] Wolfgang Pauli. *Physics 1945*, pages 23–45. Elsevier, 2013.
- [22] K.J. Denniston, J.J. Topping, and R.L. Caret. *General, Organic, and Biochemistry*. McGraw-Hill Higher Education, 2003.
- [23] J. Clayden, N. Greeves, and S. Warren. *Organic Chemistry*. OUP Oxford, 2012.
- [24] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, 2009.
- [25] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 2011.
- [26] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- [27] Cristina Bena and Gilles Montambaux. Remarks on the tight-binding model of graphene. *New Journal of Physics*, 11(9), 2009.
- [28] S. Reich, physicien Christian Thomsen, C. Thomsen, and J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley, 2004.
- [29] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012.
- [30] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Physical Review B*, 66(3):035412, 2002.

-
- [31] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [32] A. H. Castro Neto, F. Guinea, and N. M. R. Peres. Drawing conclusions from graphene. *Physics World*, 19(11):33–37, 2006.
- [33] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2006.
- [34] Oleg V. Yazyev and Steven G. Louie. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Physical Review B*, 81(19), 2010.
- [35] Oleg V. Yazyev. Polycrystalline graphene: Atomic structure, energetics and transport properties. *Solid State Communications*, 152(15):1431–1436, 2012.
- [36] M. Farjam. Visualizing the influence of point defects on the electronic band structure of graphene. *J Phys Condens Matter*, 26(15):155502, 2014.
- [37] W. T. Read and W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries. *Physical Review*, 78(3):275–289, 1950.
- [38] O. V. Yazyev and S. G. Louie. Electronic transport in polycrystalline graphene. *Nat Mater*, 9(10):806–9, 2010.
- [39] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S. S. Pei, and Y. P. Chen. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 10(6):443–9, 2011.
- [40] R.F. Pierret. *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley, 1996.
- [41] J. E. Lilienfeld. Method an apparatus for controlling electric currents, 1930.
- [42] J. M. Larson and J. P. Snyder. Overview and status of metal s/d schottky-barrier mosfet technology. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 53(5):1048–1058, 2006.
- [43] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita, and A. Toriumi. Mobility variations in mono- and multi-layer graphene films. *Applied Physics Express*, 2(2), 2009.
- [44] R. K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi, and S. K. Srivastava. Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 21(3):213–218, 1994.
- [45] D. Widmann, H. Mader, and H. Friedrich. *Technologie hochintegrierter Schaltungen*. Springer, 1996.
- [46] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Elsevier Science, 2001.

-
- [47] B. E. Deal and A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics*, 36(12):3770–3778, 1965.
- [48] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272–1281, 1990.
- [49] T.J. Rinke and C. Koch. *Fotolithografie: Grundlagen der Mikrostrukturierung*. MicroChemicals GmbH, 2017.
- [50] Pia Juliane Wessely. *Graphen-Transistoren: Silizium CMOS kompatible Herstellung für Anwendungen in der Nanoelektronik*. Dissertation, TU Darmstadt, 2013.
- [51] A. Zur and T. C. McGill. Lattice match: An application to heteroepitaxy. *Journal of Applied Physics*, 55(2):378–386, 1984.
- [52] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett*, 9(1):30–5, 2009.
- [53] M. Singleton and P. Nash. The c-ni (carbon-nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(2):121–126, 1989.
- [54] Y. N. Moiseev, V. I. Panov, S. V. Savinov, S. I. Vasilev, and I. V. Yaminsky. Afm and stm activities at advanced technologies center. *Ultramicroscopy*, 42:1596–1601, 1992.
- [55] Yordan Stefanov. *The Application of Atomic Force Microscopy in Semiconductor Technology - Towards High-K Gate Dielectric Integration*. PhD thesis, Technische Universität, 2012.
- [56] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. Wiley, 2012.
- [57] Adolf Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43):873–875, 1923.
- [58] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. Wiley, 2005.
- [59] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation (reprinted from nature, vol 121, pg 501-502, 1928). *Current Science*, 74(4):381–381, 1998.
- [60] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.
- [61] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*, 97(18):187401, 2006.

-
- [62] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2):47–57, 2007.
- [63] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol*, 8(4):235–46, 2013.
- [64] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, 1992.
- [65] M. Newville. Fundamentals of xafs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78(1):33–74, 2014.
- [66] Matthias Müller, Martin Gerlach, Ina Holfelder, Philipp Hönicke, Janin Lubeck, Andreas Nutsch, Beatrix Pollakowski, Cornelia Streeck, Rainer Unterumsberger, Jan Weser, and Burkhard Beckhoff. Röntgenspektrometrie mit synchrotronstrahlung. *PTB Mitteilungen*, 2014.
- [67] W. Göpel. Chemisorption and charge-transfer at ionic semiconductor surfaces - implications in designing gas sensors. *Progress in Surface Science*, 20(1):9–103, 1985.
- [68] M. G. Buehler. Bridge and van der pauw sheet resistors for characterizing the line width of conducting layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(4), 1978.
- [69] J. Chen, Y. Guo, Y. Wen, L. Huang, Y. Xue, D. Geng, B. Wu, B. Luo, G. Yu, and Y. Liu. Two-stage metal-catalyst-free growth of high-quality polycrystalline graphene films on silicon nitride substrates. *Adv Mater*, 25(7):992–7, 2013.
- [70] L. Gan and Z. Luo. Turning off hydrogen to realize seeded growth of subcentimeter single-crystal graphene grains on copper. *ACS Nano*, 7(10):9480–8, 2013.
- [71] IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH. Iolitec nanomaterials - new products and prices 2017, 2017.
- [72] Chih-Jen Shih, Shangchao Lin, Michael S. Strano, and Daniel Blankshtein. Understanding the stabilization of liquid-phase-exfoliated graphene in polar solvents: Molecular dynamics simulations and kinetic theory of colloid aggregation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(41):14638–14648, 2010.
- [73] Jiantong Li, Fei Ye, Sam Vaziri, Mamoun Muhammed, Max C. Lemme, and Mikael Östling. A simple route towards high-concentration surfactant-free graphene dispersions. *Carbon*, 50(8):3113–3116, 2012.
- [74] X. Han, Y. Chen, H. Zhu, C. Preston, J. Wan, Z. Fang, and L. Hu. Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite. *Nanotechnology*, 24(20):205304, 2013.

-
- [75] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6), 2007.
- [76] C. D. Latham, M. I. Heggie, J. A. Gámez, I. Suárez-Martínez, C. P. Ewels, and P. R. Briddon. The di-interstitial in graphite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(39), 2008.
- [77] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno. Graphene cvd growth on copper and nickel: role of hydrogen in kinetics and structure. *Phys Chem Chem Phys*, 13(46):20836–43, 2011.
- [78] Nitto Belgium NV. Swt 20+r - semiconductor wafer processing tapes, 2015.
- [79] Z. Lin, X. Ye, J. Han, Q. Chen, P. Fan, H. Zhang, D. Xie, H. Zhu, and M. Zhong. Precise control of the number of layers of graphene by picosecond laser thinning. *Sci Rep*, 5:11662, 2015.
- [80] Dennis Schäfer. *Elektrische und topografische Charakterisierung von mechanisch exfoliertem Graphen*. Masterarbeit (unpublished), TU Darmstadt, 2017.
- [81] Frank Wessely. *CMOS ohne Dotierstoffe: Neuartige siliziumbasierte Nanodraht Feldeffekt-Bauelemente*. Dissertation, TU Darmstadt, 2011.
- [82] A. Turchanin, D. Weber, M. Buenfeld, C. Kisielowski, M. V. Fistul, K. B. Efetov, T. Weimann, R. Stosch, J. Mayer, and A. Golzhauser. Conversion of self-assembled monolayers into nanocrystalline graphene: Structure and electric transport. *ACS Nano*, 5(5):3896–3904, 2011.
- [83] H. J. Shin, W. M. Choi, S. M. Yoon, G. H. Han, Y. S. Woo, E. S. Kim, S. J. Chae, X. S. Li, A. Benayad, D. D. Loc, F. Gunes, Y. H. Lee, and J. Y. Choi. Transfer-free growth of few-layer graphene by self-assembled monolayers. *Adv Mater*, 23(38):4392–7, 2011.
- [84] D. G. Matei, N. E. Weber, S. Kurasch, S. Wundrack, M. Woszczyna, M. Grothe, T. Weimann, F. Ahlers, R. Stosch, U. Kaiser, and A. Turchanin. Functional single-layer graphene sheets from aromatic monolayers. *Adv Mater*, 25(30):4146–51, 2013.
- [85] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt. Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers. *Angew Chem Int Ed Engl*, 44(39):6282–304, 2005.
- [86] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, and J. M. Tour. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature*, 468(7323):549–52, 2010.
- [87] Sun-Jung Byun, Hyunseob Lim, Ga-Young Shin, Tae-Hee Han, Sang Ho Oh, Jong-Hyun Ahn, Hee Cheul Choi, and Tae-Woo Lee. Graphenes converted from polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(5):493–497, 2011.

-
- [88] J. Kwak, T. Y. Kwon, J. H. Chu, J. K. Choi, M. S. Lee, S. Y. Kim, H. J. Shin, K. Park, J. U. Park, and S. Y. Kwon. In situ observations of gas phase dynamics during graphene growth using solid-state carbon sources. *Phys Chem Chem Phys*, 15(25):10446–52, 2013.
- [89] D. Noll and U. Schwalke. Investigation of transfer-free catalytic cvd graphene on sio2 by means of conductive atomic force microscopy. *2016 11th IEEE International Conference on Design & Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era (Dtis)*, 2016.
- [90] D. Noll and U. Schwalke. Enhancement of the extent of in situ transfer- free few-layer graphene by solid carbon source for use in gas sensor applications. *Ecs Transactions*, 75(13):11–16, 2016.
- [91] Dennis Noll, Philipp Hönicke, Yves Kayser, Stefan Wagner, Burkhard Beckhoff, and Udo Schwalke. Transfer-free in situ ccvd grown nanocrystalline graphene for sub-ppmv ammonia detection. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 7(7):Q3108–Q3113, 2018.
- [92] Max C. Lemme, Tim J. Echtermeyer, Matthias Baus, and Heinrich Kurz. A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*, 28(4):282–284, 2007.
- [93] M. C. Lemme. Current status of graphene transistors. *Solid State Phenomena*, 156-158:499–509, 2009.
- [94] Somayyeh Rahimi, Li Tao, Sk Fahad Chowdhury, Saungeun Park, Alex Jouvray, Simon Buttress, Nalin Rupesinghe, Ken Teo, and Deji Akinwande. Toward 300 mm wafer-scalable high-performance polycrystalline chemical vapor deposited graphene transistors. *ACS Nano*, 8(10):10471–10479, 2014.
- [95] Anderson D. Smith, Stefan Wagner, Satender Kataria, B. Gunnar Malm, Max C. Lemme, and Mikael Ostling. Wafer-scale statistical analysis of graphene fets—part i: Wafer-scale fabrication and yield analysis. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64(9):3919–3926, 2017.
- [96] P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam, and S. A. Tadigadapa. Intrinsic doping and gate hysteresis in graphene field effect devices fabricated on sio2 substrates. *J Phys Condens Matter*, 22(33):334214, 2010.
- [97] Yinxiao Yang, Kevin Brenner, and Raghu Murali. The influence of atmosphere on electrical transport in graphene. *Carbon*, 50(5):1727–1733, 2012.
- [98] Y. Shi, W. Fang, K. Zhang, W. Zhang, and L. J. Li. Photoelectrical response in single-layer graphene transistors. *Small*, 5(17):2005–11, 2009.
- [99] Z. M. Liao, B. H. Han, Y. B. Zhou, and D. P. Yu. Hysteresis reversion in graphene field-effect transistors. *J Chem Phys*, 133(4):044703, 2010.

-
- [100] F. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin, and P. Avouris. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature. *Nano Lett*, 10(2):715–8, 2010.
- [101] B. N. Szafraneck, D. Schall, M. Otto, D. Neumaier, and H. Kurz. High on/off ratios in bilayer graphene field effect transistors realized by surface dopants. *Nano Lett*, 11(7):2640–3, 2011.
- [102] W. Zhang, C. T. Lin, K. K. Liu, T. Tite, C. Y. Su, C. H. Chang, Y. H. Lee, C. W. Chu, K. H. Wei, J. L. Kuo, and L. J. Li. Opening an electrical band gap of bilayer graphene with molecular doping. *ACS Nano*, 5(9):7517–24, 2011.
- [103] J. Park, S. B. Jo, Y. J. Yu, Y. Kim, J. W. Yang, W. H. Lee, H. H. Kim, B. H. Hong, P. Kim, K. Cho, and K. S. Kim. Single-gate bandgap opening of bilayer graphene by dual molecular doping. *Adv Mater*, 24(3):407–11, 2012.
- [104] F. Yavari, C. Kritzinger, C. Gaire, L. Song, H. Gulapalli, T. Borca-Tasciuc, P. M. Ajayan, and N. Koratkar. Tunable bandgap in graphene by the controlled adsorption of water molecules. *Small*, 6(22):2535–8, 2010.
- [105] M. H. Tajarrod and H. R. Saghai. High on/off current ratio graphene field effect transistor: the role of line defect. *Beilstein J Nanotechnol*, 6:2062–8, 2015.
- [106] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, and K. L. Shepard. Current saturation in zero-bandgap, top-gated graphene field-effect transistors. *Nat Nanotechnol*, 3(11):654–9, 2008.
- [107] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, and L. P. Biró. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy. *Carbon*, 46(11):1435–1442, 2008.
- [108] C. J. Shearer, A. D. Slattery, A. J. Stapleton, J. G. Shapter, and C. T. Gibson. Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology*, 27(12):125704, 2016.
- [109] Jarkko Lievonen. *Force measurements and tip shape approximation with the atomic force microscope*. Doctoral dissertation, University of Jyväskylä, 2011.
- [110] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–8, 2008.
- [111] A. Shekhawat and R. O. Ritchie. Toughness and strength of nanocrystalline graphene. *Nat Commun*, 7:10546, 2016.
- [112] Mingshu Chen and D. Wayne Goodman. The structure of monolayer SiO_2 on $\text{Mo}(112)$: A 2-d [Si–O–Si] network or isolated [SiO₄] units? *Surface Science*, 600(19):L255–L259, 2006.

-
- [113] Qingkai Yu, Jie Lian, Sujitra Siriponglert, Hao Li, Yong P. Chen, and Shin-Shem Pei. Graphene segregated on ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, 93(11), 2008.
- [114] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457(7230):706–10, 2009.
- [115] Hye Jin Park, Jannik Meyer, Siegmund Roth, and Viera Skákalová. Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition. *Carbon*, 48(4):1088–1094, 2010.
- [116] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, and L. Ley. Origin of the d peak in the raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 227:1083–1086, 1998.
- [117] Marek E. Schmidt, Cigang Xu, Mike Cooke, Hiroshi Mizuta, and Harold M. H. Chong. Metal-free plasma-enhanced chemical vapor deposition of large area nanocrystalline graphene. *Materials Research Express*, 1(2), 2014.
- [118] A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095–14107, 2000.
- [119] Z. Zhang, B. Ge, Y. Guo, D. Tang, X. Wang, and F. Wang. Catalyst-free growth of nanocrystalline graphene/graphite patterns from photoresist. *Chem Commun (Camb)*, 49(27):2789–91, 2013.
- [120] C. N. Shyam Kumar, V. S. K. Chakravadhanula, A. Riaz, S. Dehm, D. Wang, X. Mu, B. Flavel, R. Krupke, and C. Kubel. Understanding the graphitization and growth of free-standing nanocrystalline graphene using in situ transmission electron microscopy. *Nanoscale*, 9(35):12835–12842, 2017.
- [121] C. Mainka, P. S. Bagus, A. Schertel, T. Strunskus, M. Grunze, and C. Woll. Linear dichroism in x-ray-absorption spectroscopy of strongly chemisorbed planar molecules - role of adsorption induced rehybridisations. *Surface Science*, 341(3):L1055–L1060, 1995.
- [122] W. Zhang, A. Nefedov, M. Naboka, L. Cao, and C. Woll. Molecular orientation of terephthalic acid assembly on epitaxial graphene: Nexafs and xps study. *Phys Chem Chem Phys*, 14(29):10125–31, 2012.
- [123] G. R. Iyer, J. Wang, G. Wells, M. P. Bradley, and F. Borondics. Nanoscale imaging of freestanding nitrogen doped single layer graphene. *Nanoscale*, 7(6):2289–94, 2015.
- [124] A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, and M. Magnuson. Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites. *J Phys Condens Matter*, 26(41):415501, 2014.

-
- [125] A. B. Preobrajenski, May Ling Ng, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Physical Review B*, 78(7), 2008.
- [126] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932):1312–4, 2009.
- [127] G. Lupina, J. Kitzmann, I. Costina, M. Lukosius, C. Wenger, A. Wolff, S. Vaziri, M. Ostling, I. Pasternak, A. Krajewska, W. Strupinski, S. Kataria, A. Gahoi, M. C. Lemme, G. Ruhl, G. Zoth, O. Luxenhofer, and W. Mehr. Residual metallic contamination of transferred chemical vapor deposited graphene. *ACS Nano*, 9(5):4776–85, 2015.
- [128] W. S. Hummers and R. E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339–1339, 1958.
- [129] B. Pollakowski, P. Hoffmann, M. Kosinova, O. Baake, V. Trunova, R. Unterumsberger, W. Ensinger, and B. Beckhoff. Nondestructive and nonpreparative chemical nanometrology of internal material interfaces at tunable high information depths. *Anal Chem*, 85(1):193–200, 2013.
- [130] Dongsheng Geng, Songlan Yang, Yong Zhang, Jinli Yang, Jian Liu, Ruying Li, Tsun-Kong Sham, Xueliang Sun, Siyu Ye, and Shanna Knights. Nitrogen doping effects on the structure of graphene. *Applied Surface Science*, 257(21):9193–9198, 2011.
- [131] C. Le Guillou, S. Bernard, F. De la Pena, and Y. Le Brech. Xanes-based quantification of carbon functional group concentrations. *Anal Chem*, 90(14):8379–8386, 2018.
- [132] D. Van Tuan, J. Kotakoski, T. Louvet, F. Ortmann, J. C. Meyer, and S. Roche. Scaling properties of charge transport in polycrystalline graphene. *Nano Lett*, 13(4):1730–5, 2013.
- [133] A. W. Cummings, D. L. Duong, V. L. Nguyen, D. Van Tuan, J. Kotakoski, J. E. Barrios Vargas, Y. H. Lee, and S. Roche. Charge transport in polycrystalline graphene: challenges and opportunities. *Adv Mater*, 26(30):5079–94, 2014.
- [134] Anderson D. Smith, Stefan Wagner, Satender Kataria, B. Gunnar Malm, Max C. Lemme, and Mikael Ostling. Wafer-scale statistical analysis of graphene field-effect transistors—part ii: Analysis of device properties. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 64(9):3927–3933, 2017.
- [135] LG Innotek. Specifications for approval - 278nm 1in1 led pkg @ if = 20ma, 2013.
- [136] LITEON OPTOELECTRONICS. Led high power c03 uv product series data sheet, 2014.
- [137] ProLight Opto Technology Corporation. Prolight pk2n-3lle-l 3w uv-l power led technical datasheet, 2014.

-
- [138] ProLight Opto Technology Corporation. Prolight pc8n-5l4e-c 5w power led technical datasheet, 2014.
- [139] OSRAM Opto Semiconductors. Oslon black series (850 nm) - 90° - sfh 4715a, 2016.
- [140] Andreas Kramer. *Planare elektrostatisch dotierte FDSOI SBFETs zur Detektion von Ammoniak*. Masterarbeit (unpublished), TU Darmstadt, 2018.
- [141] K. Jousten. *Handbuch Vakuumtechnik*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018.
- [142] R. Fabian. *Vacuum Technology: Practical Heat Treating and Brazing*. ASM International, 1993.
- [143] M. Krüger, I. Widmer, T. Nussbaumer, M. Buitelaar, and C. Schönenberger. Sensitivity of single multiwalled carbon nanotubes to the environment. *New Journal of Physics*, 5:138–138, 2003.
- [144] Haomin Wang, Yihong Wu, Chunxiao Cong, Jingzhi Shang, and Ting Yu. Hysteresis of electronic transport in graphene transistors. *ACS Nano*, 4(12):7221–7228, 2010.
- [145] U. Schwalke, Y. Stefanov, R. Komaragiri, and T. Ruland. Electrical characterisation of crystalline praseodymium oxide high-k gate dielectric mosfets. In *ESSDERC '03. 33rd Conference on European Solid-State Device Research, 2003.*, pages 243–246, 2003.
- [146] J. F. Verweij and J. H. Klootwijk. Dielectric breakdown i: A review of oxide breakdown. *Microelectronics Journal*, 27(7):611–622, 1996.
- [147] U. Schwalke, M. Polzl, T. Sekinger, and M. Kerber. Ultra-thick gate oxides: charge generation and its impact on reliability. *Microelectronics Reliability*, 41(7):1007–1010, 2001.
- [148] Dennis Noll and Udo Schwalke. Yield and reliability of nanocrystalline graphene field-effect gas sensors. *ECS Transactions*, 86(9):41–49, 2018.
- [149] U. Jung, Y. G. Lee, C. G. Kang, S. Lee, J. J. Kim, H. J. Hwang, S. K. Lim, M. H. Ham, and B. H. Lee. Quantitatively estimating defects in graphene devices using discharge current analysis method. *Sci Rep*, 4:4886, 2014.
- [150] Marlene Bonmann, Andrei Vorobiev, Jan Stake, and Olof Engström. Effect of oxide traps on channel transport characteristics in graphene field effect transistors. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 35(1), 2017.
- [151] Jung Ukjin, Kim Yun Ji, Kim Yonghun, Lee Young Gon, and Lee Byoung Hun. Extraction of the interface state density of top-gate graphene field-effect transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 36(4):408–410, 2015.

-
- [152] O. Engström, M. C. Lemme, and O. Habibpour. Properties of metal/high-k oxide/graphene structures. *Semiconductors, Dielectrics, and Metals for Nanoelectronics 15: In Memory of Samares Kar*, 80(1):157–176, 2017.
- [153] A. D. Smith, K. Elgammal, F. Niklaus, A. Delin, A. C. Fischer, S. Vaziri, F. Forsberg, M. Räsander, H. Hugosson, L. Bergqvist, S. Schroder, S. Kataria, M. Ostling, and M. C. Lemme. Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 7(45):19099–109, 2015.
- [154] Chen Meng-Chu, Hsu Cheng-Liang, and Hsueh Ting-Jen. Fabrication of humidity sensor based on bilayer graphene. *IEEE Electron Device Letters*, 35(5):590–592, 2014.
- [155] H. Ishida, T. Satou, K. Tsuji, N. Kawashima, H. Takemura, Y. Kosaki, S. Shiratori, and T. Agishi. The breath ammonia measurement of the hemodialysis with a qcm-nh₃ sensor. *Biomed Mater Eng*, 18(2):99–106, 2008.
- [156] G. Neri, A. Lacquaniti, G. Rizzo, N. Donato, M. Latino, and M. Buemi. Real-time monitoring of breath ammonia during haemodialysis: use of ion mobility spectrometry (ims) and cavity ring-down spectroscopy (crds) techniques. *Nephrol Dial Transplant*, 27(7):2945–52, 2012.
- [157] S. Bevc, E. Mohorko, M. Kolar, P. Brglez, A. Holobar, D. Kniepeiss, M. Podbregar, N. Piko, N. Hojs, M. Knehtl, R. Ekart, and R. Hojs. Measurement of breath ammonia for detection of patients with chronic kidney disease. *Clin Nephrol*, 88(13):14–17, 2017.
- [158] I. F. Rivera, R. K. Joshi, and J. Wang. Graphene-based ultra-sensitive gas sensors. In *SENSORS, 2010 IEEE*, pages 1534–1537, 2010.
- [159] Seyedeh Maryam Mortazavi Zanjani, Mir Mohammad Sadeghi, Milo Holt, Sk Fahad Chowdhury, Li Tao, and Deji Akinwande. Enhanced sensitivity of graphene ammonia gas sensors using molecular doping. *Applied Physics Letters*, 108(3), 2016.
- [160] Nancy Anna Anasthasiya A, Roopa Kishore Kampara, Rai P.K, and Jeyaprakash B.G. Highly sensitive graphene oxide functionalized zno nanowires for ammonia vapour detection at ambient temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255:1064–1071, 2018.
- [161] P. Yasaei, B. Kumar, R. Hantehzadeh, M. Kayyalha, A. Baskin, N. Repnin, C. Wang, R. F. Klie, Y. P. Chen, P. Kral, and A. Salehi-Khojin. Chemical sensing with switchable transport channels in graphene grain boundaries. *Nat Commun*, 5:4911, 2014.
- [162] G. B. Hamra, F. Laden, A. J. Cohen, O. Raaschou-Nielsen, M. Brauer, and D. Loomis. Lung cancer and exposure to nitrogen dioxide and traffic: A systematic review and meta-analysis. *Environ Health Perspect*, 123(11):1107–12, 2015.

-
- [163] Bruce G. Miller. *Formation and Control of Nitrogen Oxides*, pages 507–538. Elsevier Science, 2017.
- [164] C. C. Chan, K. J. Chuang, T. C. Su, and L. Y. Lin. Association between nitrogen dioxide and heart rate variability in a susceptible population. *European Journal of Cardiovascular Prevention & Rehabilitation*, 12(6):580–586, 2005.
- [165] S. N. Sax and J. E. Goodman. Residential air pollution and lung cancer. *Epidemiology*, 25(1):159, 2014.
- [166] H. Witschi. Ozone, nitrogen-dioxide and lung-cancer - a review of some recent issues and problems. *Toxicology*, 48(1):1–20, 1988.
- [167] G. Chen, T. M. Paronyan, and A. R. Harutyunyan. Sub-ppt gas detection with pristine graphene. *Applied Physics Letters*, 101(5), 2012.
- [168] S. Novikov, N. Lebedeva, and A. Satrapinski. Ultrasensitive no₂ gas sensor based on epitaxial graphene. *Journal of Sensors*, 2015.
- [169] G. Ko, H. Y. Kim, J. Ahn, Y. M. Park, K. Y. Lee, and J. Kim. Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors. *Current Applied Physics*, 10(4):1002–1004, 2010.
- [170] Y. Seekaew, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, and C. Wongchoosuk. Highly sensitive and selective room-temperature no₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene. *Applied Surface Science*, 404:357–363, 2017.
- [171] Armin Ernst and Joseph D. Zibrak. Carbon monoxide poisoning. *New England Journal of Medicine*, 339(22):1603–1608, 1998.
- [172] I. Blumenthal. Carbon monoxide poisoning. *Journal of the Royal Society of Medicine*, 94(6):270–272, 2001.
- [173] Des Gorman, Alison Drewry, Yi Lin Huang, and Chris Sames. The clinical toxicology of carbon monoxide. *Toxicology*, 187(1):25–38, 2003.
- [174] L. D. Prockop and R. I. Chichkova. Carbon monoxide intoxication: an updated review. *J Neurol Sci*, 262(1-2):122–30, 2007.
- [175] D. Z. Zhang, C. X. Jiang, J. J. Liu, and Y. H. Cao. Carbon monoxide gas sensing at room temperature using copper oxide-decorated graphene hybrid nanocomposite prepared by layer-by-layer self-assembly. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 247:875–882, 2017.
- [176] Dipankar Panda, Anupam Nandi, Swapan K. Datta, Hiranmay Saha, and Sanhita Majumdar. Selective detection of carbon monoxide (co) gas by reduced graphene oxide (rgo) at room temperature. *RSC Advances*, 6(53):47337–47348, 2016.

-
-
- [177] Y. D. Jiang, S. Yang, S. Li, W. Liu, and Y. H. Zhao. Highly sensitive co gas sensor from defective graphene: Role of van der waals interactions. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- [178] Hua Zhong, Zhiyong Zhang, Haitao Xu, Chenguang Qiu, and Lian-Mao Peng. Comparison of mobility extraction methods based on field-effect measurements for graphene. *AIP Advances*, 5(5), 2015.
- [179] T. Yamada. Equivalent circuit model for carbon nanotube schottky barrier: Influence of neutral polarized gas molecules. *Applied Physics Letters*, 88(8), 2006.
- [180] N. Peng, Q. Zhang, C. L. Chow, O. K. Tan, and N. Marzari. Sensing mechanisms for carbon nanotube based nh₃ gas detection. *Nano Lett*, 9(4):1626–30, 2009.
- [181] A. Boyd, I. Dube, G. Fedorov, M. Paranjape, and P. Barbara. Gas sensing mechanism of carbon nanotubes: From single tubes to high-density networks. *Carbon*, 69:417–423, 2014.
- [182] H. K. Hong, H. W. Shin, H. S. Park, D. H. Yun, C. H. Kwon, K. C. Lee, S. T. Kim, and T. Moriizumi. Gas identification using micro gas sensor array and neural-network pattern recognition. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 33(1-3):68–71, 1996.
- [183] Tsuchiya Toshiaki, Mori Yuki, Morimura Yuta, Mogami Tohru, and Ohji Yuzuru. Direct observation of fluctuations in the number and individual electronic properties of interface traps in nanoscale metal–oxide–semiconductor field-effect transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(6R):064001, 2010.
- [184] L. Dobaczewski, V. P. Markevich, P. Kruszewski, I. D. Hawkins, and A. R. Peaker. Energy state distributions at oxide–semiconductor interfaces investigated by laplace dlts. *Physica B: Condensed Matter*, 404(23):4604–4607, 2009.

Eigene Veröffentlichungen

Journale, Proceedings & Transactions

D. Noll and U. Schwalke *Silicon CMOS Compatible In-situ CCVD Growth of Graphene on Silicon Nitride*, IEEE Proceedings of the 10th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era (DTIS), 2015

D. Noll and U. Schwalke, *PMMA-enhancement of The Lateral Growth of Transfer-free In Situ CCVD Grown Graphene*, IEEE Proceedings of the 13th International Multi-Conference on Systems, Signals & Devices (SSD), 2016

D. Noll and U. Schwalke, *Investigation of Transfer-free Catalytic CVD Graphene on SiO₂ by Means of Conductive Atomic Force Microscopy*, IEEE Proceedings of the 11th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 2016

D. Noll and U. Schwalke, *Enhancement of the Extent of In Situ Transfer-Free Few-Layer Graphene by Solid Carbon Source for Use in Gas Sensor Applications*, ECS Transactions, 75 (13) pp. 11–16, 2016

D. Noll and U. Schwalke, *Feasibility Study of In-situ Grown Nanocrystalline Graphene for Humidity Sensing*, IEEE Proceedings of the 12th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 2017

D. Noll, P. Hönicke, Y. Kayser, S. Wagner, B. Beckhoff and U. Schwalke, *Transfer-Free In Situ CCVD Grown Nanocrystalline Graphene for Sub-PPMV Ammonia Detection*, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 7 (7) Q3108-Q3113. ISSN 2162-8769, 2017

D. Noll and U. Schwalke, *Ammonia sensors based on in situ fabricated nanocrystalline graphene field-effect devices*, IEEE Proceedings of the 13th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 2018

D. Noll and U. Schwalke, *Yield and Reliability of Nanocrystalline Graphene Field-Effect Gas Sensors*, ECS Transactions, 86 (9) pp. 41–49, 2018

D. Noll and U. Schwalke, *Selectivity and Cross-Sensitivity of Transfer-Free Fabricated Nanocrystalline Graphene Field-Effect Gas Sensors*, ECS Transactions, 86 (15) pp. 13–21, 2018

U. Schwalke* and D. Noll, *Silicon-CMOS Compatible Transfer-Free Fabrication of Nanocrystalline Graphene Field-Effect Devices for Smart Gas-Sensor Applications*, IEEE Proceedings of the Electron Devices Technology and Manufacturing Conference (EDTM), 2019

D. Noll and U. Schwalke, *Reliability issues and length dependence of nanocrystalline graphene field-effect transistors for gas sensing*, IEEE Proceedings of the 14th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 2019

Konferenzbeiträge

Vorträge

D. Noll* and U. Schwalke, *Silicon CMOS Compatible In-situ CCVD Growth of Graphene on Silicon Nitride*, 10th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 21.–23.04.2015, Naples, Italy

D. Noll* and U. Schwalke, *PMMA-enhancement of The Lateral Growth of Transfer-free In Situ CCVD Grown Graphene*, 13th International Conference on Micro & Nano Electronic Systems, 21.–24.03.2016, Leipzig, Germany

D. Noll* and U. Schwalke, *Investigation of Transfer-free Catalytic CVD Graphene on SiO₂ by Means of Conductive Atomic Force Microscopy*, 11th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 12.–14.04.2016, Istanbul, Turkey

D. Noll* and U. Schwalke, *Enhancement of the Extent of In Situ Transfer-Free Few-Layer Graphene by Solid Carbon Source for Use in Gas Sensor Applications*, PRiME 2016 / 230th Meeting of the Electrochemical Society (ECS), 02.–07.10.2016, Honolulu, Hawaii, USA

D. Noll* and U. Schwalke, *Feasibility study of in-situ grown nanocrystalline graphene for humidity sensing*, 12th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 04.–06.04.2017, Palma de Mallorca, Spain

D. Noll* and U. Schwalke, *Direct fabrication of nanocrystalline graphene field effect transistors for gas detection* (Invited), Europäische Forschungsgesellschaft Dünne Schichten e.V. (EFDS) Workshop: Graphen und weitere 2D Materialien, 20.02.2018, Dresden, Germany

D. Noll* and U. Schwalke, *Ammonia sensors based on in situ fabricated nanocrystalline graphene field-effect devices*, 13th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 09.–12.04.2018, Taormina, Italy

D. Noll*, P. Hönicke, B. Beckhoff and U. Schwalke, *Ammonia Sensing Using Transfer-Free in Situ CCVD Grown Nanocrystalline Graphene Field Effect Transistors*, 233rd Meeting of the Electrochemical Society (ECS), 13.–17.05.2018, Seattle, Washington, USA

D. Noll* and U. Schwalke, *Ammonia Sensing using Transfer-free in situ CCVD Grown Nanocrystalline Graphene*, CIMTEC Congress 8th Forum on New Materials, 10.–14.06.2018, Perugia, Italy

D. Noll* and U. Schwalke, *Yield and Reliability of Nanocrystalline Graphene Field-Effect Gas Sensors*, AiMES 2018 / 234th Meeting of the Electrochemical Society (ECS), 30.09–04.10.2018, Cancun, Mexico

D. Noll* and U. Schwalke, *Selectivity and Cross-Sensitivity of Transfer-Free Fabricated Nanocrystalline Graphene Field-Effect Sensors*, AiMES 2018 / 234th Meeting of the Electrochemical Society (ECS), 30.09–04.10.2018, Cancun, Mexico

U. Schwalke* and D. Noll, *Transfer-free mass-fabrication of graphene field-effect gas sensors*, AN-EM 2018 13th International Conference on Advanced Nano and Energy Materials, 12–14.12.2018, Perth, Australia

D. Noll* and U. Schwalke, *Reliability and length dependence of nanocrystalline graphene field-effect transistors for gas sensing*, 14th International Conference on Design and Technology of Integrated Systems in Nanoscale Era, 16.–18.04.2019, Mykonos, Greece

Poster

D. Noll* and U. Schwalke, *Evaluation of Metal Catalysts for Growth of Nanocrystalline Graphene for Gas Sensing*, E-MRS 2017 Spring Meeting, 22.–26.05.2017, Strasbourg, France

D. Noll* and U. Schwalke, *Transfer-free fabrication of nanocrystalline graphene field-effect transistor gas sensor arrays*, 1&2DM 2019, 28.–29.01.2019, Tokyo, Japan

U. Schwalke* and D. Noll, *Silicon-CMOS Compatible Transfer-Free Fabrication of Nanocrystalline Graphene Field-Effect Devices for Smart Gas-Sensor Applications*, EDTM | Electron Devices Technology and Manufacturing Conference, 12–15.03.2019, Singapore, Singapore, **Best Poster Award**

Betreute studentische Arbeiten

Masterarbeiten

Ma 250

D. Schäfer, *Elektrische und topografische Charakterisierung von mechanisch exfoliertem Graphen*

Ma 251

A. Kramer, *Planare elektrostatisch dotierte FDSOI SBFETs zur Detektion von Ammoniak*

Sonstiges



Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleitertechnik und Nanoelektronik (IHTN) an der Technischen Universität Darmstadt.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. rer. nat. Udo Schwalke, für die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken. Des Weiteren gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Max C. Lemme für sein Interesse an der Arbeit, die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit Raman-Spektroskopie-Messungen durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Sascha Preu und Herrn Prof. Ph.D. Thomas P. Burg gilt mein Dank für das anregende Disputationsgespräch sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Konigorski für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Des Weiteren gilt mein Dank Frau Christa Moter für die moralische Unterstützung, sowie Herrn Rudolf Heller für die stetige Unterstützung bei technischen Belangen. Ein außerordentlicher Dank gilt ebenfalls Herrn Andreas Kramer für die tatkräftige Unterstützung bei der Entwicklung des Vakuum-Wafertestsystems. Außerdem möchte ich meinen weiteren Kollegen am Institut für Halbleitertechnik und Nanoelektronik für die konstruktiven Diskussionen danken.

Herrn Dr.-Ing. Stephan Wagner danke ich für die Durchführung von Raman-Spektroskopie-Messungen an der Universität Siegen. Für weitere Messungen dieser Art möchte ich weiterhin Herrn PD Dr. Emanuel Ionescu und Benjamin Juretzka von der Arbeitsgruppe Disperse Feststoffe an der Technischen Universität Darmstadt danken. Zuletzt möchte ich mich bei Herrn Dr. Burkhard Beckhoff, Herrn Dr. Philipp Hönicke, Herrn Dr. Yves Kayser von der Physikalischen-Technischen-Bundesanstalt für die Durchführung der NEXAFS-Messungen am Elektronenspeicherring BESSY II bedanken.